OPTISCHE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE AN DEN SELTEN - ERD - ORTHOCHROMITEN $ErCrO_3$ UND $HoCrO_3$

zum Studium magnetischer Wechselwirkungen mit besonderer Berücksichtigung der Temperatur- und Magnetfeld-Induzierten Spin-Reorientierungen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Ralf Courths

aus Berlin

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546521_0011

OPTISCHE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE AN DEN SELTEN - ERD - ORTHOCHROMITEN $ErCrO_3$ UND $HoCrO_3$

zum Studium magnetischer Wechselwirkungen mit besonderer Berücksichtigung der Temperatur- und Magnetfeld-Induzierten Spin-Reorientierungen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Ralf Courths

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Stenschke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20.1.75

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wird über die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen der Selten-Erd-Orthochromite Erbiumorthochromit ($ErCrO_3$) und Holmiumorthochromit ($HoCrO_3$) berichtet. Die Termschemata der Selten-Erd-Ionen im magnetischen Zustand der Kristalle und die g-Faktoren der untersten Kristallfeld-Zustände wurden bestimmt. Besonderes Gewicht liegt auf der experimentellen und theoretischen Untersuchung der temperatur- und magnetfeldinduzierten Phasenübergänge im Spinsystem (Spinreorientierungen): Im Falle von $ErCrO_3$ ist es durch Beobachtungen des $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ (H || c)- und des $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ (H || a)-Phasenübergangs gelungen, die Cr^{3+}-Er^{3+}-Wechselwirkungsenergie des Er^{3+}-Grunddubletts in allen drei möglichen magnetischen Konfigurationen zu bestimmen. Der in $HoCrO_3$ beobachtete Phasenübergang im externen Magnetfeld H || b wird als $\Gamma_2 - \Gamma_4$ (H || b)-Übergang interpretiert. Die theoretische Behandlung der Phasen (Konfigurationen) und Phasenübergänge im Zwei-Untergitter-Modell führt zu einer Analyse der Cr^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung nach isotrop-symmetrischen und antisymmetrischen Anteilen und zu einem effektiven temperaturabhängigen, von der isotrop-symmetrischen Wechselwirkung verursachten, g-Faktor der RE^{3+}-Ionen. Die Messungen der Wechselwirkungsenergien, g-Faktoren und Phasengrenzen lassen sich mit einem Modell der antisymmetrischen Cr^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung befriedigend erklären. Mit Hilfe der optisch bestimmten mikroskopischen Parameter der RE^{3+}-Dubletts werden in diesem Modell die makroskopischen Größen Magnetisierung, Suszeptibilität und spezifische Wärme größtenteils befriedigend erklärt.

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einführung

A. Hintergrund 1
B. Die Orthochromite 2
1. Kristallstruktur 2
2. Magnetische Strukturen 5
3. Temperatur- und Magnetfeld-Induzierte Phasenübergänge im Spin-System 9
4. Hamiltonian und Wechselwirkungskonstanten 17
C. Das Ein-Ionen-Modell für die Selten-Erd-Ionen 25
1. Vorbemerkung 25
2. Kristallfeld-Zustände 27
3. Zwei-Niveaux-Hamiltonian 29
4. Magnetische Wechselwirkungen in effektiver Darstellung 37
5. Magnetische Eigenschaften der Selten-Erd-Ionen im Zwei-Niveaux-Modell 40
6. Optische Übergänge 44
D. Theorien der magnetischen Phasenübergänge 48
1. Molekularfeld-Approximation 48
2. Theorien der Spinreorientierungen in den Orthochromiten 49

II. Experimentelles 53

1. Spektrometer 53
1.1 Optik 53
1.2 Elektronik 55
2. Magnetfeld 56
2.1 Eisenmagnet 56
2.2 Supraleitender Magnet 56
3. Temperatur - Variation 56
4. Proben, Proben-Präparation und -Orientierung 57

III. $ErCrO_3$

A. Optische Absorptionsspektroskopie von $ErCrO_3$ in den magnetischen Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$ und Theorie der Phasen und des Phasenübergangs $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ ($H \parallel c$)

1. Einführung 58
2. Experimentelles 58
3. Experimentelle Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 58
   - 3.1 Spektren und optische Übergänge 58
   - 3.2 Spektroskopie des $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}(a,b)$ - Übergangs 65
     - 3.2.1 Nullfeld-Messungen 65
     - 3.2.2 Zeeman-Effekt ($H \parallel c$) 71
       - 3.2.2.1 Zeeman-Effekt für $T > T_R$ 71
       - 3.2.2.2 Zeeman-Effekt für $T < T_R$ 71
     - 3.2.3. Termschema für den Übergang $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$
4. Theorie der Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$ und des Phasenübergangs $\Gamma_4(F_z) \rightarrow \Gamma_1(0)$ ($H \parallel c$) 81
   - 4.1 Modell 81
   - 4.2 Freie Energie, Grunddublettaufspaltungen und Untergittermagnetisierungen 81
   - 4.3 Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$ 87
     - 4.3.1 Dublettaufspaltung für die Phase $\Gamma_4(F_z)$ 87
     - 4.3.2 Dublettaufspaltungen für die Phase $\Gamma_1(0)$ 89
     - 4.3.3 Experimentelle Ergebnisse und Folgerungen 90
   - 4.4 Phasendiagramm 94
   - 4.5 Makroskopische Größen 96
     - 4.5.1 Spezifische Wärme 96
     - 4.5.2 Magnetisierung und Suszeptibilität 97
5. Diskussion 100

B. Effektive Felder von Er^{3+} in $ErCrO_3$ in den Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$

102

C. Optische Absorptionsspektroskopie von $ErCrO_3$ in der Spinrotations-Phase $\Gamma_{42}(H \parallel a)$ und in der Phase $\Gamma_2(F_x)$; Theorie des Phasenübergangs $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2(H \parallel a)$

1. Einführung 107
2. Experimentelles 107
3. Experimentelle Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 108
4. Theorie der Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_2(F_x)$ und des Phasenübergangs $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2(H \parallel a)$ 123
   - 4.1. Modell 123
   - 4.2. Freie Energie, Dublett-Aufspaltungen und Untergittermagnetisierungen 123
     - 4.2.1. Cr^{3+}-System 123
     - 4.2.2. RE^{3+}-System 127
   - 4.3. Minimalisierung der Freien Energie 128
   - 4.4. Diskussion des Modells und Näherungen 129
   - 4.5. Modell der antisymmetrischen Cr-RE-Wechselwirkung und der Isingtyp -RE-RE-Wechselwirkung 133
5. Quantitative Auswertung der Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 136
6. Magnetisierung $M_a^2(0)$ und Suszeptibilität $\chi_a^2(0)$; Bestimmung der Cr^{3+}-Parameter 138
7. Beschreibung des Temperaturverhaltens des Reorientierungsfeldes H_a^R 141
8. Diskussion 145

D. $ErCrO_3$: Zusammenfassung 145

IV. $HoCrO_3$:
Optische Absorptionsspektroskopie
und Theorie der Phase $\Gamma_2(F_x)$ und des feldinduzierten
Phasenübergangs $\Gamma_2(F_x) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ $(H \parallel b)$

1. Einführung 146
2. Experimentelles 147
3. Experimentelle Ergebnisse der optischen Absorptionsspektroskopie des $^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$-Übergangs 149
   3.1 Ergebnisse für die angeregten Zustände $^5F_5$ 149
   3.2 Grunddublett-Aufspaltung im Nullfeld 159
   3.3 Ergebnisse des Grund-Dublett- Zeemaneffektes 159
4. Magnetisierungsmessungen an $HoCrO_3$ 168
5. Theorie des Phasenübergangs $\Gamma_2(F_x) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ $(H \parallel b)$ und Anwendung auf $HoCrO_3$ 172
   5.1 Modell 172
   5.2 Freie Energie, Dublett-Aufspaltungen und RE^{3+}-Untergittermagnetisierungen 172
   5.3 Phase $\Gamma_2(F_x)$
      5.3.1 $H_b = 0$: Nullfeldaufspaltung und spontane Magnetisierung 175
      5.3.2 $H_b > 0$: Zeemanaufspaltung $H \parallel b$ 182
   5.4 Rotationsphase Γ_{24} 184
      5.4.1 Freie Energie und Dublett-Aufspaltung 184
      5.4.2 Diskussion des Phasenübergangs in Hochtemperatur-Näherung 186
   5.5 Phasendiagramm für $\Gamma_2(F_x)$ und $\Gamma_4(F_z)$; Reorientierungsfeld 187
   5.6 Magnetisierung $M_b(H \parallel b)$ und Suszeptibilität $\chi_b(0,T)$ in den Phasen Γ_2 und Γ_4 187
6. Diskussion und Zusammenfassung 190

ABBILDUNGEN

I-1	Einheitszelle der Orthochromite	3
I-2A	Magnetische Konfiguration $\Gamma_1(G)$	10
I-2B	Magnetische Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$	11
I-2C	Magnetische Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$	12
I-3A	Magnetische Konfigurationen Γ_1, Γ_2, Γ_4 für eine Einheitszelle mit zwei Cr^{3+}- und zwei RE^{3+} -Ionen	13
I-3B	Magnetische Konfigurationen Γ_1, Γ_2, Γ_4 in Zwei-Untergitter-Näherung	13
I-4	Schema der magnetischen Phasenübergänge in den Orthochromiten und Orthoferriten	16
I-5	Cr^{3+}-Cr^{3+}- und RE^{3+}-RE^{3+}- Wechselwirkungen in der Einheitszelle	22
I-6	Termschema eines RE^{3+}-Ions in $RECrO_3$	35
I-7	Magnetische Hauptachsen und effektive Felder der zwei nichtäquivalenten RE^{3+}-Ionen	36
I-8A	Elektrische Dipolübergänge eines RE^{3+}-Ions für $\vec{k} \perp \vec{c}$	46
I-8B	Elektrische Dipolübergänge eines RE^{3+}-Ions für $\vec{k} \parallel \vec{c}$	47
I-9	Schema der Theorie der Spin-Reorientierungen	
II-1	Schema der Versuchsanordnung	54

III-1	Übersichts-Absorptionsspektrum von $ErCrO_3$ zwischen λ = 7500 Å und λ = 3500 Å bei T = 4.2 K ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	60
III-2	Spektren der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge bei T = 4.2 K und 77.3 K und zugehöriges Termschema ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	61
III-3	Spektren der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge bei T = 4.2 K mit $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$	62
III-4	Temperaturabhängigkeit der Spektren des Übergangs $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	66
III-5	Spektren des Übergangs $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ im Temperaturbereich $8.4 \leq T \leq 12.3$ K ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	67
III-6	Nullfeldaufspaltungen der $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$-Übergaänge im Temperaturbereich $4.2 \leq T \leq 20$ K ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$)	68
III-7	Nulfeldaufspaltung des Grunddubletts $^4I_{15/2}(I)$ und des angeregten Dubletts $^4S_{3/2}(a)$ im Temperaturbereich $4.2 \leq T \leq 20$ K	69
III-8	Nullfeldaufspaltung des Grunddubletts $^4I_{15/2}(I)$ im Temperaturbereich $0 < T \leq T_N$	70
III-9	Zeemanaufspaltungen $H \parallel c$ der Übergänge $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ bei T = 4.2 K ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$)	73
III-10	Zeemanspektren $H \parallel c$ der Übergänge $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(A)$ bei T = 1.5 K ($\vec{k} \parallel \vec{ab}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	74
III-11	Phasendiagramm $H_c^R(T)$ der Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$	75
III-12	Termschema des $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$-Übergangs	77
III-13	Modell der $\Gamma_1(0) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$-Spinreorientierung	82
III-14	Analyse der Grunddublettaufspaltung $\Delta\Xi_g(T)$	91
III-15	Spezifische Wärme von $ErCrO_3$	98

III-16	Magnetisierung $M_c(0)$ und Suszeptibilität $\chi_c(0)$ von $ErCrO_3$	99
III-17	Zeeman-Spektren H ∥ a der $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$-Übergänge bei $T = 1.8$ K ($\vec{k} \parallel \vec{b}$, $\vec{E} \parallel \vec{a}$)	109
III-18	Zeeman-Spektren H ∥ a der $^4I_{15/2}(I,II) \rightarrow {}^4S_{3/3}(a,b)$ Übergänge bei T = 20.4 K ($\vec{k} \parallel \vec{b}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$)	110
III-19	Energien der Übergänge $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ für H ∥ a:	
19A	T = 1.8 K	111
19B	T = 4.2 K	112
19C	T = 20.4 K	113
19D	T = 77.3 K	114
III-20	Energien der Übergänge $^4I_{15/2}(II) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ für H ∥ a:	
20A	T = 20.4 K	115
20B	T = 77.3 K	116
III-21	Grunddublett-Zeemanaufspaltung H ∥ a:	
21A	T = 4.2 K	117
21B	T = 20.4 K	118
21C	T = 77.3 K	119
III-22	Zeemaneffekt H ∥ a des ersten angeregten Dubletts $^4I_{15/2}(II)$:	
22A	T = 20.4 K	120
22B	T = 77.3K	121
III-23	Termschema der Zustände $^4I_{15/2}(I,II)$ und $^4S_{3/2}(a,b)$ in der Rotationsphase Γ_{42}(H ∥ a) und der Phase Γ_2(H ∥ a)	122
III-34	Modell der Spin-Rotation $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ (H ∥ a)	124
III-25	Freie Energie des RE^{3+}-Systems $F^{RE}(\Theta)$	135
III-26	Spontane Magnetisierung $M_a^2(0)$ der Phase $\Gamma_2(F_x)$	140
III-27	H_a-T - Phasendiagramm	142

IV-1	Termschema von Ho^{3+} in $HoCrO_3$ und Definition der Parameter	148
IV-2	Übersichtsspektrum von $\lambda = 6000$ Å bis $\lambda = 7500$ Å bei T = 1.8 K und für $\vec{k} \parallel \vec{c}$ mit $\vec{E} \parallel \vec{a}$	150
IV-3A	Spektren der Übergänge $G \rightarrow {}^5F_5$ bei T = 1.8 K und H = 0 für $\vec{k} \parallel \vec{ab}$ mit $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$	152
IV-3B	Spektren der Übergänge $G \rightarrow {}^5F_5$ bei T = 1.8 K und H = 0 für $\vec{k} \parallel \vec{c}$ mit $\vec{E} \parallel \vec{b}$ und $\vec{E} \parallel \vec{a}$	153
IV-4	Zeemanspektren der Übergänge $G \rightarrow {}^5F_5$ bei T = 1.8 K für $\vec{H} \parallel \vec{b}$ und $\vec{k} \parallel \vec{c}$	154
IV-5	Spektren der Übergänge $G \rightarrow {}^5F_5$ im Nullfeld für verschiedene Temperaturen	160
IV-6	Grunddublett-Aufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur	161
IV-7	Zeeman-Effekt H ∥ a der Übergänge $\overset{5}{\sim} I_8(I) \rightarrow {}^5F_5(a,b)$ bei T = 1.8 K	163
IV-8	Zeeman-Effekt H ∥ c der Übergänge $\overset{5}{\sim} I_8(I) \rightarrow {}^5F_5(a,b)$ bei T = 1.8 K	164
IV-9A	Zeeman-Effekt H ∥ b der Übergänge ${}^5I_8(I,II) \rightarrow {}^5F_5(a,b)$ bei T = 1.8 K, 15.1 K und 54.9 K	165
IV-9B	Zeeman-Effekt H ∥ b des Grund-Dubletts ${}^5I_8(I,II)$ bei T = 1.8 K	166
IV-10	Magnetisierung $M_b(H \parallel b)$	169
IV-11	Suszeptibilitäten $\chi_b(0)$ und $\chi_a(0)$ der Phase $\Gamma_2(F_x)$	170
IV-12	Spontane Magnetisierung $M_a(0)$ der Phase $\Gamma_2(F_x)$	171
IV-13	$\Gamma_2(F_x) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ - Spin-Rotations-Modell	173
IV-14	Dublett-Aufspaltungen $\Delta E_2(0)$ in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ und Fits	178
IV-15	Theoretische Temperaturabhängigkeit der Dublett-Aufspaltung für verschiedene Wertepaare (Δ^I, Δ^A)	179

IV-16	Zeeman-Effekt $H \parallel b$ in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ für verschiedene Wertepaare (Δ^I, Δ^A)	183
IV-17	Phasendiagramm $H_b^R(T)$ für verschiedene Wertepaare (Δ^I, Δ^A)	188
IV-18	Phasendiagramm $H_b^R(T)$ für $HoCrO_3$	189

I. EINFÜHRUNG

A. HINTERGRUND

Die Wechselwirkungen zwischen magnetischen Ionen werden bis heute im allgemeinen durch einen Zwei-Teilchen-Hamiltonian $\mathcal{H}_{12}$ der Form

$$(I\text{-}1) \qquad \mathcal{H}_{12} = J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \vec{S}_1 \overleftrightarrow{A}_{12} \vec{S}_2$$

beschrieben, wobei J als die dominierende Wechselwirkungskonstante angesehen wird: $J \gg D_\alpha \gg A_{\alpha\beta}$.
Berechnungen des isotrop-symmetrischen Austauschparameters J [1], der antisymmetrischen Austausch-Parameter $\vec{D}$ (Moriya-Vektor) [2] und der anisotrop-symmetrischen Austauschparameter $\overleftrightarrow{A}_{\alpha\beta}$ [3] ergeben auch für den Fall von 3d-Ionen die Größenordnungen

$$(I\text{-}2) \qquad \left.\begin{aligned} D_\alpha &\simeq (\Delta g/g) \cdot J \\ A_{\alpha\beta} &\simeq (\Delta g/g)^2 \cdot J \end{aligned}\right\} \quad (\Delta g/g) \simeq 10^{-2} - 10^{-1},$$

wobei Δg die Abweichung des g-Faktors vom g-Faktor des freien Ions ist. Ist jedoch einer der wechselwirkenden Partner ein Ion mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls, so können die antisymmetrischen und anisotrop-symmetrischen Anteile wesentlich größer sein [4].
Die Form des geeigneten Wechselwirkungs-Hamiltonian hängt von zwei Faktoren ab: von den elektronischen Eigenschaften der Ionen im wechselwirkungsfreien Fall und vom Wechselwirkungsmechanismus [5]. Eine Übersicht über die physikalischen Wechselwirkungsmechanismen und die Form von Paar-Wechselwirkungs-Hamiltonians findet man bei WOLF [6]. Auf die Klassifizierung der wechselwirkenden Ionen und die Form der Wechselwirkungs-Hamiltonians für den Fall der Selten-Erd-Orthochromite wird weiter unten eingegangen (I.B.4).
Als Wechselwirkungsmechanismen werden die magnetische Dipol-Dipol- und die Austauschwechselwirkung angenommen. In dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß bei der Wechselwirkung zwischen den Cr^{3+}-Ionen

(3d) und den RE^{3+}-Ionen (4f) der antisymmetrische Anteil die dominierende Rolle spielt.
Als experimentelle Methode zur Bestimmung von Wechselwirkungskonstanten wird hier die optische Absorptionsspektroskopie der Selten-Erd-Ionen benutzt. Sie ist selbst in magnetisch konzentrierten Isolatoren in sehr guter Näherung eine lokale Meßmethode [32], so daß die elektronischen Eigenschaften eines einzelnen RE^{3+}-Ions und dessen Wechselwirkungen mit der Umgebung studiert werden können. Eine Übersicht über optische Spektroskopie ist z.B. von HÜFNER [32] gegeben worden. Als theoretisches Hilfsmittel zur Analyse der gemessenen Übergangsenergien der RE^{3+}-Ionen und der daraus ermittelten Wechselwirkungsenergien in Abhängigkeit von Temperatur und externen Magnetfeldern werden Theorien der Phasenübergänge, die in Abschnitt ID näher dargestellt werden, benutzt und zum Teil weiterentwickelt.

B. DIE ORTHOCHROMITE

B1. KRISTALLSTRUKTUR

Die Selten-Erd-Orthochromite (-Ferrite, -Aluminate) haben die Struktur eines verzerrten Perowskiten mit der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pbnm [7,8,9,10,11]. Die kristallographische Einheitszelle (Abb. I-1) enthält vier nicht äquivalente Cr^{3+}-Ionen mit der Punktsymmetrie C_i und vier nicht äquivalente Selten-Erd(RE)-Ionen mit der Punktsymmetrie C_{1h}. Die Atomplätze sind in der Tabelle I-1 (Wyckoff-Notation) angegeben. Die Verzerrung der Perowskit-Struktur ist so schwach, daß die Umgebung der Cr^{3+}-Ionen im wesentlichen oktaedrisch bleibt. Die Umgebung der RE^{3+}-Ionen ist im Gegensatz dazu weit davon entfernt, kubisch zu sein (siehe auch C1: Kristallfeld).

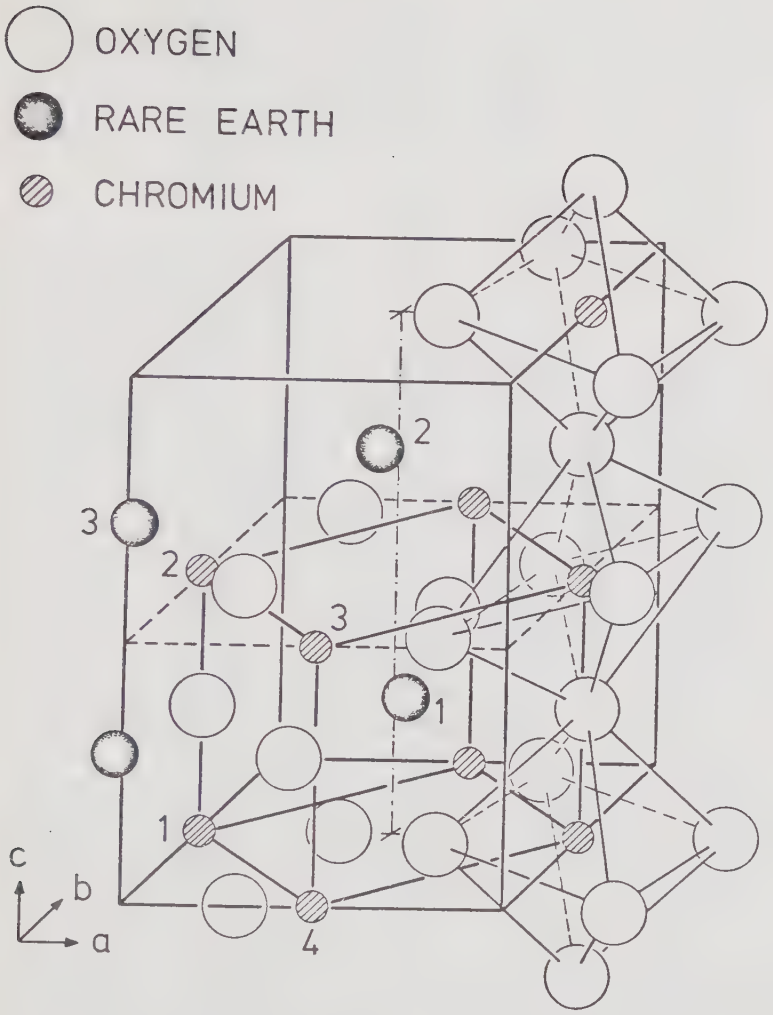


Abb. I-1

TABELLE I-1: Atomplätze der Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pbnm

Atom (Platz, Punktsymmetrie)	Nummerierung der Cr^{3+}- und RE^{3+}-Plätze			
	1	2	3	4
Cr^{3+} ($4b,C_1$)	(0,1/2,0)	(0,1/2,1/2)	(1/2,0,1/2)	(1/2,0,0)
RE^{3+} ($4c,C_{1h}$)	(1/2 -x,1/2 +y,1/4)	(1/2 +x,1/2 -y,3/4)	($\bar{x}$,$\bar{y}$,3/4)	(x,y,1/4)
O_I^{2-} ($4c,C_{1h}$)	(x',1/2 +$\bar{y}$',1/4)	($\bar{x}$',1/2 +y',3/4)	(1/2 +x',y',3/4)	(1/2 +$\bar{x}$',$\bar{y}$',1/4)
O_{II}^{2-} ($8d,C_1$)	(-1/4 +x',1/4 +y',z') (1/4 +$\bar{x}$',-1/4 +$\bar{y}$',$\bar{z}$') (3/4 +$\bar{x}$',3/4 +y',1/2 +$\bar{z}$') (1/4 +x',1/4 +$\bar{y}$',1/2 +z') (1/4 +$\bar{x}$',-1/4 +$\bar{y}$',1/2 +z) (-1/4 +x',1/4 +y',1/2 +$\bar{z}$') (1/4 +x',1/4 +$\bar{y}$',$\bar{z}$') (3/4 +$\bar{x}$',3/4 +y',z')			
	mit $\begin{cases} x'= x \\ y'=1/2 -y \end{cases}$ für O_I^{2-} und $\begin{cases} x'=1/4 +x \\ y'=y-1/4 \\ z'=z \end{cases}$ für O_{II}^{2-}			

Die Ortskoordinaten sind in Einheiten der Gitterkonstanten in der entsprechenden Richtung angegeben.

In Tabelle I-2 sind die primitiven Translationen des orthorhombischen Gitters, die nicht primitiven Translationen und die Symmetrieoperationen der Gruppe Pbnm angegeben [13].
In Tabelle I-3 findet man die Gitterkonstanten und Verrückungen x,y,z für $ErCrO_3$ [14] und $HoCrO_3$ [15].

B2. MAGNETISCHE STRUKTUREN

Wegen der in den Orthochromiten (-Ferriten, -Aluminaten) bei tiefen Temperaturen auftretenden magnetischen Ordnung muß die magnetische Raumsymmetrie betrachtet werden. Da der antiunitäre Zeitumkehroperator R im Falle magnetischer Ordnung kein Symmetrieoperator mehr ist (er dreht die magnetischen Momente und das externe Magnetfeld um), dürfen die magnetischen Gruppen R nicht als Element enthalten. Zusätzlich müssen einige Raumsymmetrieelemente mit R kombiniert werden, um die Spinstruktur zu berücksichtigen. In Tabelle I-4 sind die vier magnetischen Strukturen, für die 1. die magnetische Elementarzelle gleich der kristallographischen Elementarzelle ist, 2. ein nicht verschwindendes magnetisches Moment sowohl auf den Cr^{3+}- als auch auf den RE^{3+}-Plätzen existieren kann [16]. Zu den angegebenen Symmetrieelementen treten noch die nichtprimitiven Translationen hinzu, die in der Tabelle I-4 der Einfachheit halber fortgelassen wurden und aus der Tabelle I-2 entnehmbar sind. Die G,C,A,F-Notation [17,18] bezieht sich auf die verschiedenen Spin-Vektorsummen, die die Basen der irreduziblen Darstellungen sind.

Die S_i und J_i stehen für die thermischen Erwartungswerte der magnetischen Momente der Cr^{3+}- bzw. der RE^{3+}-Ionen. Die Konfiguration Γ_3 steht im Widerspruch zu der beobachteten dominierenden antiferromagnetischen Kopplung zwischen nächsten Nachbarn und wird nicht als "erlaubte" Konfiguration betrachtet [16].

Die Konfigurationen Γ_1, Γ_2, Γ_4 werden in den Orthochromiten und Orthoferriten experimentell gefunden[16] und sind in den Abbildungen I-2A,B,C dargestellt. Alle drei Konfigurationen sind die

TABELLE I-2: Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pbnm

Primitive Translationen des orthorhombischen Gitters:

$\vec{t}_1 = a_o \cdot \vec{e}_a$, $\vec{t}_2 = b_o \cdot \vec{e}_b$, $\vec{t}_3 = c_o \cdot \vec{e}_c$

(a_o, b_o, c_o = Gitterkonstanten)

Nichtprimitive Translationen der Gruppe:

$\vec{v} = 1/2\ c_o \cdot \vec{e}_c$, $\vec{v}_1 = 1/2\ (a_o \cdot \vec{e}_a + b_o \cdot \vec{e}_b)$, $\vec{v}_2 = 1/2\ (a_o \cdot \vec{e}_a + b_o \cdot \vec{e}_b + c_o \cdot \vec{e}$

Punktsymmetrieoperationen der Gruppe:

$\{E|0\}$, $\{C_{2c}|\vec{v}\}$, $\{C_{2b}|\vec{v}_2\}$, $\{C_{2a}|\vec{v}_1\}$, $\{I|0\}$, $\{\sigma_c|\vec{v}\}$, $\{\sigma_b|\vec{v}_2\}$, $\{\sigma_a|\vec{v}_1\}$.

(Dabei steht das Symbol $\{R|\vec{v}\}$ für die Operation:
Ausführung der Punktoperation R (Drehung, Spiegelung, Inversion) mit anschließender Translation $\vec{v}$.
Punktoperationen: E = Einheitsoperator,
C_{2i} = Zweifache Drehung (Drehwinkel π) um die Achse i,
σ_i = Spiegelung an der Ebene i;
Drehachse und Spiegelebene enthalten den Ursprung der Einheitszelle.)

Der vollständige Satz der Symmetrieoperationen besteht aus dem Produkt der Punktsymmetrieoperationen und der Untergruppe der primitiven Translationen $\{E|\vec{t}\}$.

TABELLE I-3: Kristallographische Daten von $ErCrO_3$ und $HoCrO_3$

$ErCrO_3$[8]: Gitterkonstanten $a_o = 5{,}223$ Å, $b_o = 5{,}516$ Å, $c_o = 7{,}519$ Å

Verrückungen	Er^{3+}:	x = -0,017
		y = 0,069
	O_I^{2-} :	x = 0,109
		y = 0,463
	O_{II}^{2-} :	x = -0,308
		y = 0,298
		z = 0,050

$HoCrO_3$[9]: Gitterkonstanten $a_o = 5{,}243$ Å, $b_o = 5{,}519$ Å, $c_o = 7{,}538$ Å

Verrückungen	Ho^{3+}:	x = -0,013
		y = 0,049
	O_{II}^{2-} :	x = 0,089
		y = 0,046
	O_{II}^{2-} :	x = -0,303
		y = 0,306
		z = 0,069

Alle Daten beziehen sich auf Zimmertemperatur.

TABELLE I-4: Magnetische Konfigurationen der Orthochromite

Magnetische Gruppe		Symmetrie-elemente	Spin-Konfigurationen			
			Cr^{3+}-Spins		RE^{3+}-Spins	
			Basis-vektor	Spin-Komponenten	Basis-vektor	Spinkomponenten
D_{2h} mmm	Γ_1	E,I, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z} x , y , z	A_x G_y C_z	$S_{1x}=-S_{2x}=-S_{3x}=S_{4x}$ $S_{1y}=-S_{2y}=S_{3y}=-S_{4y}$ $S_{1z}=S_{2z}=-S_{3z}=-S_{4z}$	- - C_z	$J_{1x}=0$ $J_{1y}=0$ $J_{1z}=J_{2z}=-J_{3z}=-J_{4z}$
D_{2h} mmm	Γ_2	E,I, C_{2x}, RC_{2y}, RC_{2z}, x, R x , R z	F_x C_y G_z	$S_{1x}=S_{2x}=S_{3x}=S_{4x}$ $S_{1y}=S_{2y}=-S_{3y}=-S_{4y}$ $S_{1z}=-S_{2z}=-S_{3z}=S_{4z}$	F_x C_y -	$J_{1x}=J_{2x}=J_{3x}=J_{4x}$ $J_{1y}=J_{2y}=-J_{3y}=-J_{4y}$ $J_{1z}=0$
	Γ_3	E,I, RC_{2x}, C_{2y}, RC_{2z}, R x, y, R z	C_x F_y A_z	$S_{1x}=S_{2x}=-S_{3x}=-S_{4x}$ $S_{1y}=S_{2y}=-S_{3y}=-S_{4y}$ $S_{1z}=-S_{2z}=-S_{3z}=S_{4z}$	C_x F_y -	$J_{1x}=J_{2x}=-J_{3x}=-J_{4x}$ $J_{1y}=J_{2y}=J_{3y}=J_{4y}$ $J_{1z}=0$
	Γ_4	E,I, RC_{2x}, RC_{2y}, C_{2z}, R x, R y, z	G_x A_y F_z	$S_{1x}=-S_{2x}=S_{3x}=-S_{4x}$ $S_{1y}=-S_{2y}=-S_{3y}=S_{4y}$ $S_{1z}=S_{2z}=S_{3z}=S_{4z}$	- - F_z	$J_{1x}=0$ $J_{1y}=0$ $J_{1z}=J_{2z}=J_{3z}=J_{4z}$

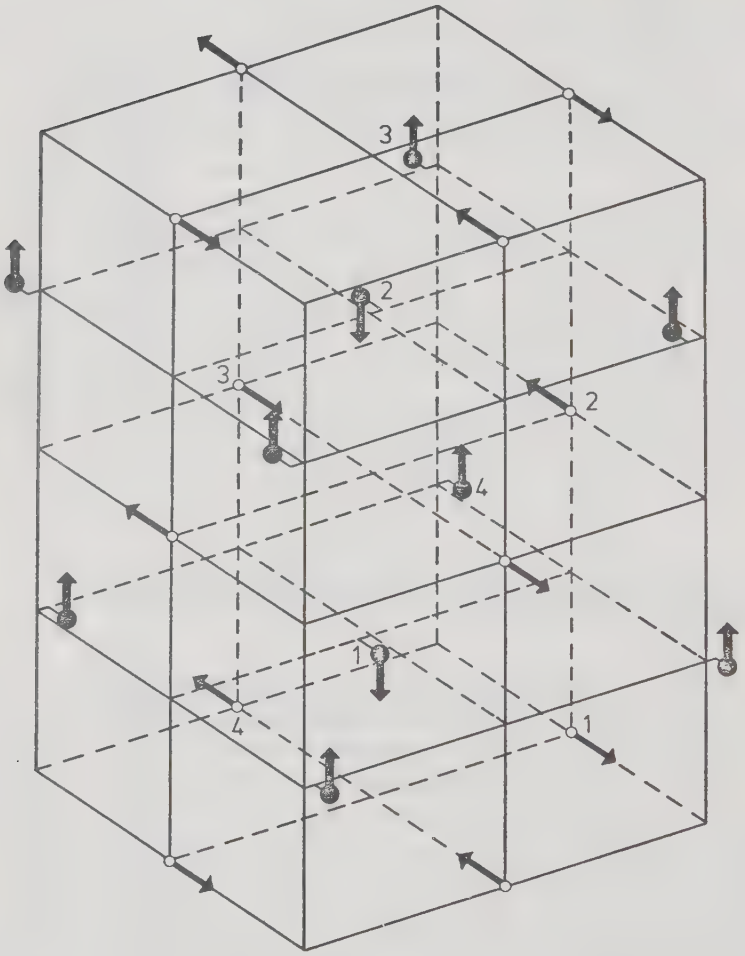
von verkanteten Antiferromagneten. In Γ_1 existiert kein Nettomoment ("hidden canting"), in Γ_2 und Γ_4 existiert ein ferromagnetisches Moment M_x bzw. M_z ("overt canting"). Das Nettomoment wird berücksichtigt durch die Notation $\Gamma_1(0)$, $\Gamma_2(F_x)$ und $\Gamma_4(F_z)$. In der sogenannten Zwei-Untergitter-Näherung [19] wird angenommen, daß die Cr^{3+}-Plätze 1 und 3, bzw. 2 und 4 identisch sind. Für die RE^{3+}-Plätze bezieht sich dies auf die Plätze 1 und 2, bzw. 3 und 4. Es läßt sich nämlich zeigen, daß nach Ausführung einer der 8 Symmetrieoperationen jeder Konfiguration ein Platz eines jeden oben genannten Paares wieder in eben diesem Paar enthalten ist. Diese Aussage bezieht sich aber nicht auf die Basis-Vektoren A_i, d.h. sie ist nur richtig, wenn kein "hidden canting" auftritt. Die Spin-Konfigurationen in Zwei-Untergitter-Näherung sind in Abbildung I-3 dargestellt. Dabei steht 1 für die Plätze (1,3) der Cr^{3+}-Ionen und für die Plätze (1,2) der RE^{3+}-Ionen, 2 steht für (2,4) bzw. (3,4).

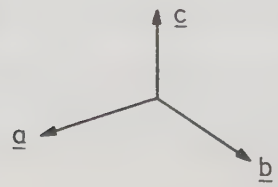
3. Temperatur- und Magnetfeld-induzierte Phasenübergänge im Spinsystem

Die Selten-Erd-Orthochromite und -Orthoferrite zeigen ein vielfältiges magnetisches Verhalten. Einen Überblick findet man bei WHITE [16]. In dieser Arbeit wird nur auf die Übergänge zwischen den verschiedenen magnetischen Phasen (Konfigurationen), die durch Temperatur-Variation oder externe Magnetfelder induziert werden können, eingegangen. Dabei treten sowohl Phasenübergänge 1. als auch 2. Art, d.h. Spin-Flop und Spin-Flip bzw. Spin-Rotation-Übergänge, auf. In der Abbildung I-4 wird ein Überblick über die in den verschiedenen Selten-Erd-Orthochromiten und -Orthoferriten auftretenden magnetischen Phasenübergänge gegeben. Die Phasenübergänge lassen sich in sechs Klassen einteilen.

Bei dieser Klassifizierung wird nicht berücksichtigt, daß bei sehr tiefen Temperaturen ($T \simeq 4K$) die Wechselwirkung zwischen den Selten-Erd-Ionen zu neuen Strukturen führen kann [16].

MAGNETIC CONFIGURATION Γ_1 (0)





● RE^{3+}: C_z

○ Cr^{3+} : G_x , G_y

Abb. I-2A

MAGNETIC CONFIGURATION $\Gamma_2 (F_x)$

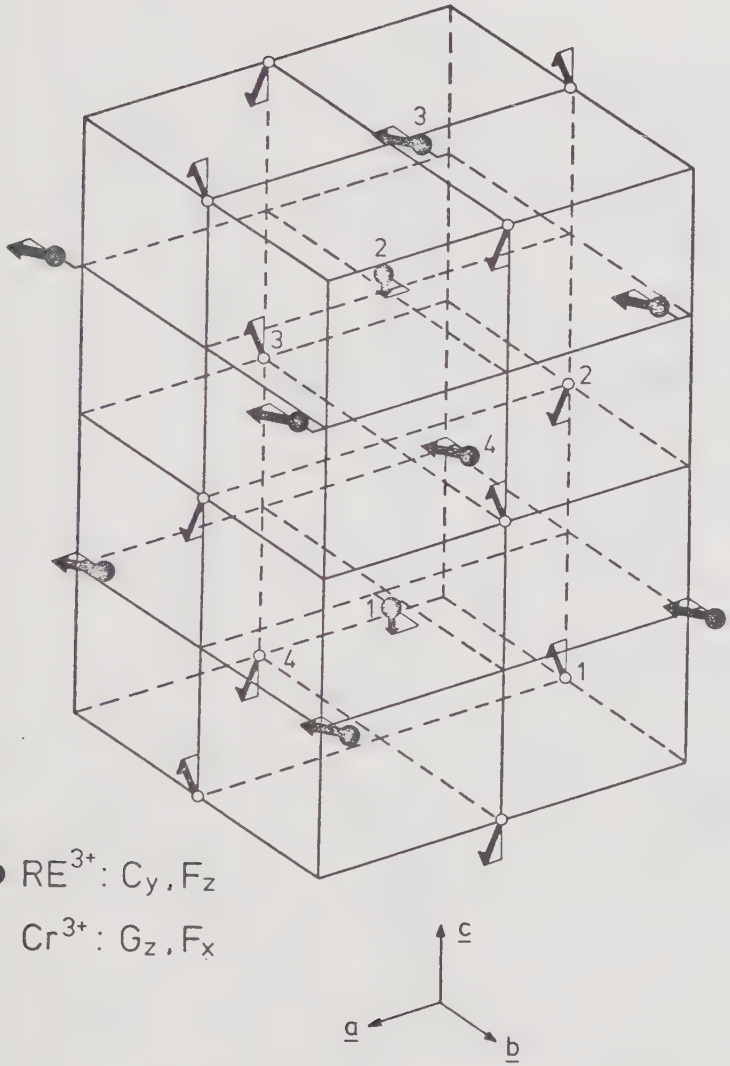
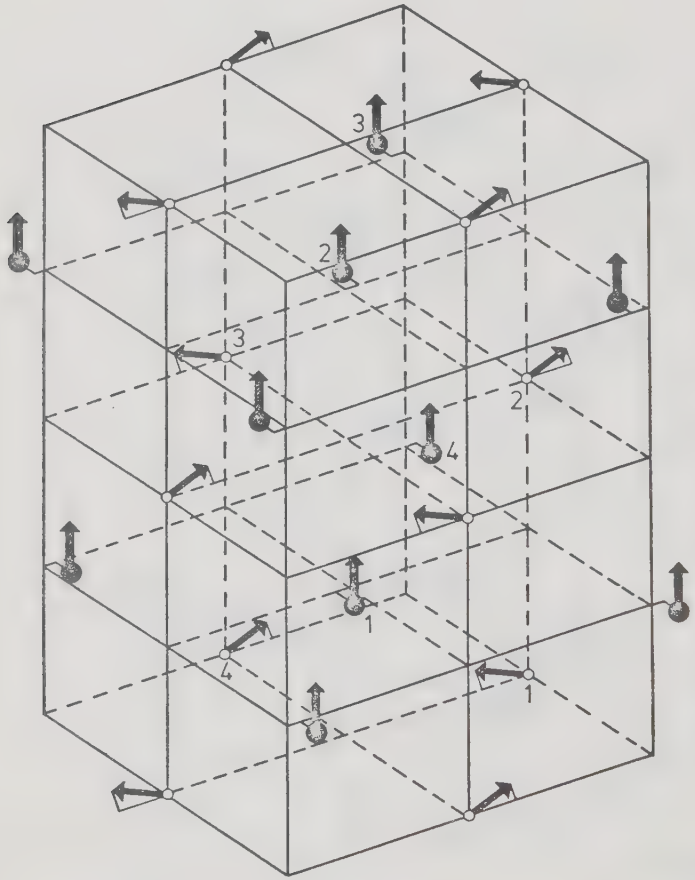


Abb. I-2B

MAGNETIC CONFIGURATION Γ_4 (F_z)



● RE^{3+} : F_z

○ Cr^{3+} : G_x, F_z

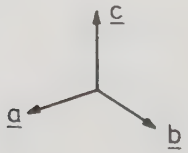


Abb. I-2C

Magnetic Configurations

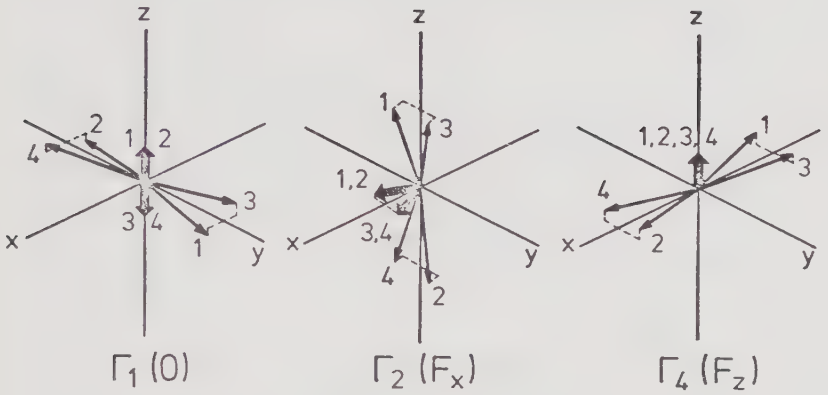


Abb. I-3A

Magnetic Configurations in Two-Sublattice Approximation

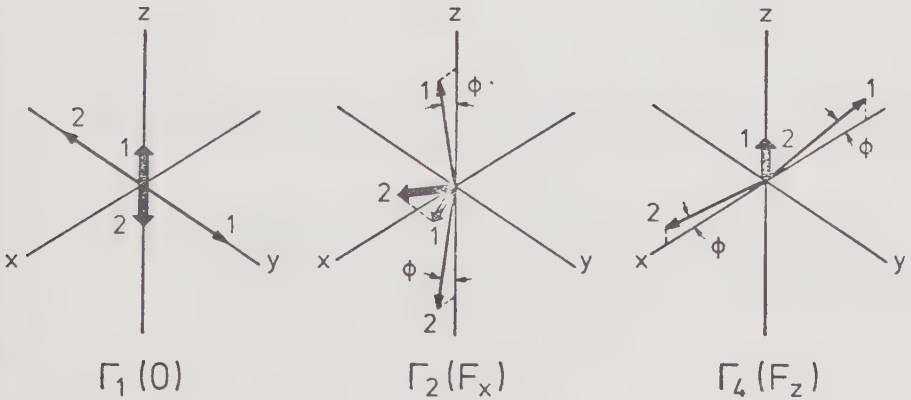


Abb. I-3B

1. Unterhalb der Néeltemperatur T_{N1} des 3d-Systems wird im Nullfeld die Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$ angenommen, die bis T=0 vom System beibehalten wird ($RECrO_3$:Y [20,21], Pr [22], Eu [23], Tm [24], Yb [25]; $REFeO_3$:Y [20]).

2. Die Konfiguration Γ_4 wird nur bis zur Temperatur $T_2 < T_{N1}$ beibehalten. Im Temperatur-Intervall $T_1 < T < T_2$ tritt eine kontinuierliche Spin-Rotation der antiferromagnetischen Achse des 3d-Systems von der a- zur c-Achse in der ac-Ebene ein, bis bei $T=T_1$ die Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ erreicht ist, die dann bis zu T=0 stabil bleibt. ($RECrO_3$: Sm [26], Gd [27]; $REFeO_3$: Nd [17], Sm [28], Tb [16], Ho [17], Er [17], Tm [16,29], Yb [16]). Eine solche Spin-Rotation kann auch durch ein Magnetfeld H parallel zur a-Achse induziert werden ($H_1 = 0 < H < H_2$).
($RECrO_3$: Y [20], Er ; $REFeO_3$: Y [20]).

3. Die Hochtemperaturphase ist ebenfalls $\Gamma_4(F_z)$. Bei der Temperatur $T_R < T_{N1}$ springt die antiferromagnetische Achse von der a-Achse (Γ_4) zur b-Achse (Γ_1) - die $\Gamma_1(0)$-Konfiguration wird diskontinuierlich angenommen ($RECrO_3$: Er [14,31,32,33,34,35]; $REFeO_3$: Dy [36]). Dieser Phasenübergang 1. Art kann in umgekehrter Richtung ($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$) durch ein Magnetfeld H parallel zur c-Achse erzwungen werden ($RECrO_3$: Er [31,33,35]).

4. Die zwischen $0 < T < T_{N1}$ stabile Konfiguration ist $\Gamma_2(F_x)$ ($RECrO_3$: Tb [37], Dy [38], Ho [39,24,40]).

5. Das System springt diskontinuierlich bei der Temperatur T_R aus der Hochtemperaturphase $\Gamma_2(F_x)$ in die Tieftemperaturphase $\Gamma_1(0)$ ($RECrO_3$: Nd [41]; $REFeO_3$: Er [16,42]).

6. Aus der bei T=0 stabilen Phase $\Gamma_2(F_x)$ gelangt das System durch Anlegen eines externen Magnetfeldes H parallel zur b-Achse diskontinuierlich oder kontinuierlich in die $\Gamma_4(F_x)$-Phase ($RECrO_3$: Ho ; $REFeO_3$: Ho [43,44]).

Um zu verstehen, warum und wie die Selten-Erd-Ionen diese Vielfalt an magnetischem Verhalten verursachen, ist es notwendig, Experimente zu machen, durch die man speziell die Eigenschaften der Selten-Erd-Ionen studieren kann.

"Bulk"-Messungen von Magnetisierung, Suszeptibilität und spezifischer Wärme geben die Summe von Cr^{3+}- und RE^{3+}-Ionen-Eigenschaften wieder und die Separation der beiden Anteile ist schwierig. Die Optische Spektroskopie von Selten-Erd-Ionen ist in sehr guter Näherung eine lokale Meßmethode und erlaubt somit die Untersuchung der Struktur eines einzelnen Selten-Erd-Ions im Kristall.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen der Phasenübergänge des Typs 2 (feldinduzierter Phasenübergang in $ErCrO_3$), des Typs 3 (temperatur- und feldinduzierter $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$-Übergang in $ErCrO_3$) und des Typs 4 und 6 (feldinduzierter Phasenübergang $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ in $HoCrO_3$) mit Hilfe der optischen Absorptionsspektroskopie der Selten-Erd-Ionen vorgenommen.

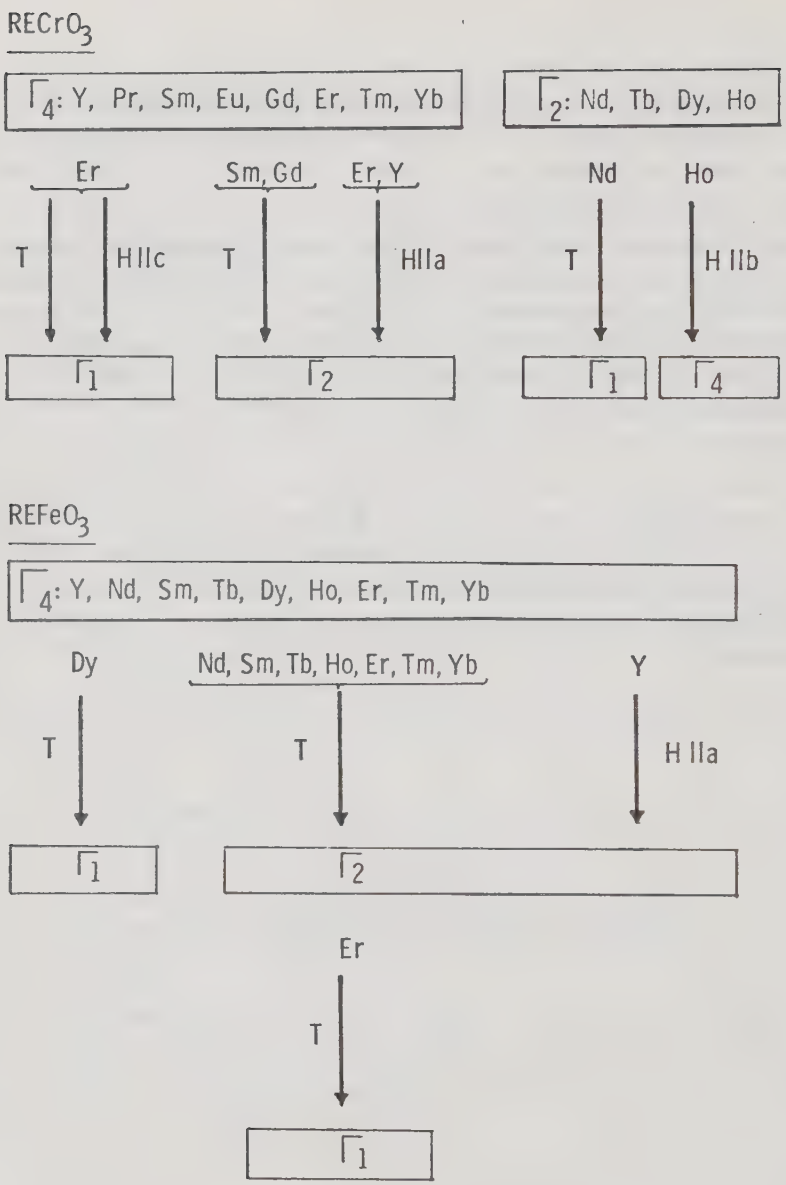

RECrO3
Γ4: Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb
Γ2: Nd, Tb, Dy, Ho
Er
Sm, Gd
Er, Y
Nd
Ho
T
H ⊥c
T
H ∥a
T
H ∥b
Γ1
Γ2
Γ1
Γ4
REFeO3
Γ4: Y, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
Dy
Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb
Y
T
T
H ∥a
Γ1
Γ2
Er
T
Γ1

Abb. I-4

B4. Hamiltonian und Wechselwirkungskonstanten

Der Hamiltonian des Systems von Cr^{3+}-Spins und RE^{3+}-Spins ist gegeben durch

(I-3) $$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{Cr} + \mathcal{H}^{Cr-RE} + \mathcal{H}^{RE} \quad .$$

Dabei ist $\mathcal{H}^{Cr}$ der Hamiltonian des Cr-Systems, $\mathcal{H}^{RE}$ der Hamiltonian des RE-Systems und $\mathcal{H}^{Cr-RE}$ der Cr-RE-Wechselwirkungs-Hamiltonian. Die Form der Hamilton-Operatoren wird hier gleich in der Zwei-Untergitter-Näherung angegeben. Es existiert ausführliche Literatur [45,46] über die exakte Form. Betrachtet werden nur in den Spin-Operatoren bilineare Wechselwirkungen der Form

(I-4) $$\hat{\vec{\mu}}_i \, \overleftrightarrow{I}_{ij} \, \hat{\vec{\mu}}_j \quad ,$$

wobei $\hat{\vec{\mu}}_i, \hat{\vec{\mu}}_j$ Spin-Operatoren der Cr- oder der RE-Ionen sind und $\overleftrightarrow{I}_{ij}$ der Wechselwirkungstensor für die betreffenden Ionen i und j ist.

Der Hamiltonian der Cr^{3+}-Ionen kann dann geschrieben werden als

(I-5) $$\mathcal{H}^{Cr} = \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{anti} + \mathcal{H}_{sym} + \mathcal{H}_{An} \quad ,$$

wobei die ersten drei Terme die isotrope, die antisymmetrische und die anisotrop-symmetrische Austauschwechselwirkungen darstellen. $\mathcal{H}_{An}$ repräsentiert die Anisotropie-Energie der Cr^{3+}-Ionen:

(I-6)
$$\begin{cases} \mathcal{H}_{iso} = \sum_{\alpha i, \beta j} J_{ij}^{\alpha\beta} \, (\vec{S}_i^{\alpha} \cdot \vec{S}_j^{\beta}) \\ \mathcal{H}_{anti} = \sum_{\alpha i, \beta j} \vec{D}_{ij}^{\alpha\beta} \, (\vec{S}_i^{\alpha} \times \vec{S}_j^{\beta}) \\ \mathcal{H}_{sym} = \sum_{\alpha i, \beta j} \vec{S}_i^{\alpha} \cdot \overleftrightarrow{A}_{ij}^{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_j^{\alpha} \\ \mathcal{H}_{An} = \sum_{\alpha i} \vec{S}_i^{\alpha} \cdot \overleftrightarrow{K}_i^{\alpha} \cdot \vec{S}_i^{\alpha} \end{cases}$$

(α,β) und (i,j) indizieren die Einheitszellen bzw. die Untergitter-Spins. In den Tabellen I-5A,B,C,D sind die Austausch-Wechselwirkungskonstanten niedergeschrieben [45,46]. Berücksichtigt worden ist dabei nur die Wechselwirkung eines Ions mit seinen nächsten Nachbarn in den zwei Untergittern. Außerdem ist die Summation über die Nachbarn ausgeführt worden, so daß in den Austauschwechselwirkungskonstanten die Koordinationszahl z (= Zahl der nächsten Nachbarn) schon enthalten ist. Der Anschaulichkeit wegen ist in Abbildung I-5 noch einmal die Elementarzelle wiedergegeben und darin die Wechselwirkung eines Cr-Ions veranschaulicht. Die Zahl der nächsten Nachbarn im gleichen Untergitter ist 12, die im anderen Untergitter ist 6. Nach Ausführung der Multiplikationen und Summationen erhält man für den Hamiltonian des Cr^{3+}-Systems pro Cr^{3+}-Ion:

$$\text{(I-7)}\qquad \begin{aligned}\mathcal{H}^{Cr} = {} & \tfrac{1}{2}\left(J\vec{S}_1^{\,2} + J\vec{S}_2^{\,2}\right) + I\,\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2 \\ & - D_y\left(S_{1x}S_{2z} - S_{1z}S_{2x}\right) \\ & - \sum_{i=x,y,z} B_{ii}\,S_{1i}\,S_{2i} \\ & + \tfrac{1}{2}\sum_{i=x,y,z} K'_{ii}\left(S_{1i}^2 + S_{2i}^2\right) + \tfrac{1}{2}K'_{xz}\left(S_{1x}S_{1z} - S_{2x}S_{2z}\right)\end{aligned}$$

mit
$$K'_{ii} = K_{ii} + A_{ii}$$
$$K'_{xz} = K_{xz} + A_{xz}\ .$$

Zusätzlich muß noch der Zeeman-Hamiltonian des Cr^{3+}-Ions im externen Magnetfeld berücksichtigt werden:

$$\text{(I-8)}\qquad \mathcal{H}_Z^{Cr} = -\tfrac{1}{2}g\,\vec{H}\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right).$$

TABELLE I-5A: Isotrope Austauschwechselwirkung - Konstanten zwischen Cr^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	S_1	S_2	
S_1	J	I	$J = 12 \cdot J_{11}$
S_2	I	J	$I = 6 \cdot J_{12}$

TABELLE I-5B: Antisymmetrische Austauschwechselwirkung- Konstanten zwischen Cr^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	S_1	S_2	
S_1	0	$(0,D_y,0)$	$D_y = 6 \cdot D_{y,12}$
S_2	$(0,-D_y,0)$	0	

TABELLE I-5C: Anisotr p-symmetrische Austauschwechselwirkung-Konstanten zwischen Cr^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	S_1	S_2	
S_1	$\begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & A_{zx} \\ & A_{yy} & 0 \\ & & A_{zz} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} B_{xx} & 0 & 0 \\ & B_{yy} & 0 \\ & & B_{zz} \end{pmatrix}$	$A_{\mu\nu} = 12 \cdot A_{\mu\nu,11}$
S_2		$\begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & -A_{zx} \\ & A_{yy} & 0 \\ & & A_{zz} \end{pmatrix}$	$B_{\mu\nu} = 6 \cdot B_{\mu\nu,12}$

mit $A_{zz} = -(A_{xx} + A_{yy})$ und $B_{zz} = -(B_{xx} + B_{yy})$

TABELLE I-5D: Anisotropie-Energie-Konstanten der Cr^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	S_1	S_2
	$\begin{pmatrix} K_{xx} & 0 & K_{xz} \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ K_{xz} & 0 & K_{zz} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} K_{xx} & 0 & -K_{xz} \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ -K_{xz} & 0 & K_{zz} \end{pmatrix}$

Bei diesem Ansatz wird die Anisotropie des g-Faktors vernachlässigt.
Bezüglich der Größenordnungen der einzelnen Wechselwirkungen gelten die in IA angegebenen Relationen: $J \simeq I \gg D \gg A,B$.

Der CrRE-Wechselwirkungs-Hamiltonian lautet:

$$\text{(I-9)} \qquad \mathcal{H}^{Cr\text{-}RE} = \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{anti} + \mathcal{H}_{sym} ,$$

$$\text{(I-10)} \quad \begin{cases} \mathcal{H}_{iso} = \sum\limits_{\alpha i,\, \nu n} f_{in}^{\alpha\nu} \left(\vec{S}_i^{\alpha} \cdot \vec{J}_n^{\nu} \right) \\ \mathcal{H}_{anti} = \sum\limits_{\alpha i,\, \nu n} \vec{d}_{in}^{\alpha\nu} \left(\vec{S}_i^{\alpha} \times \vec{J}_n^{\nu} \right) \\ \mathcal{H}_{sym} = \sum\limits_{\alpha i,\, \nu n} \vec{S}_i^{\alpha} \cdot \overleftrightarrow{a}_{in}^{\alpha\nu} \cdot \vec{J}_n^{\nu} , \end{cases}$$

wobei $\mathcal{H}_{iso}$, $\mathcal{H}_{anti}$, $\mathcal{H}_{symm}$ wieder den isotropen, antisymmetrischen und anisotrop-symmetrischen Austausch repräsentieren und (α,ν) und (i,n) die Einheitszelle bzw. die Untergitter-Spins indizieren. $\vec{J}_n^{\nu}$ steht für den Gesamt-Drehimpulsoperator der RE^{3+}-Ionen. In den Tabellen I-6A,B,C findet man die Wechselwirkungskonstanten. Die Koordinationszahl der RE-Ionen bezüglich der Cr-Nachbarschaft ist 8. Abbildung I-5 zeigt die RE-Plätze mit ihrer Cr-Nachbarschaft in Zwei-Untergitter-Näherung.

Explizit lautet der Hamiltonian der Cr-RE-Wechselwirkung pro RE^{3+}-Ion:

$$\text{(I-11)} \quad \begin{cases} \mathcal{H}_{iso} = \frac{1}{2} j \left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right) \left(\vec{J}_1 + \vec{J}_2 \right) \\ \mathcal{H}_{anti} = \frac{1}{2} \left[\left(\vec{d}_{11} \times \vec{S}_1 + \vec{d}_{21} \times \vec{S}_2 \right) \vec{J}_1 + \left(\vec{d}_{12} \times \vec{S}_1 + \vec{d}_{22} \times \vec{S}_2 \right) \vec{J}_2 \right] \\ \mathcal{H}_{sym} = \frac{1}{2} \left[\left(\vec{S}_1 \overleftrightarrow{a}_{11} + \vec{S}_2 \overleftrightarrow{a}_{21} \right) \vec{J}_1 + \left(\vec{S}_1 \overleftrightarrow{a}_{12} - \vec{S}_2 \overleftrightarrow{a}_{22} \right) \vec{J}_2 \right] . \end{cases}$$

TABELLE I-6A: Isotrope Austauschwechselwirkung-Konstanten zwischen Cr^{3+}- und RE^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	J_1	J_2	
S_1	j	j	$j = 4 \cdot j_{11}$
S_2	j	j	

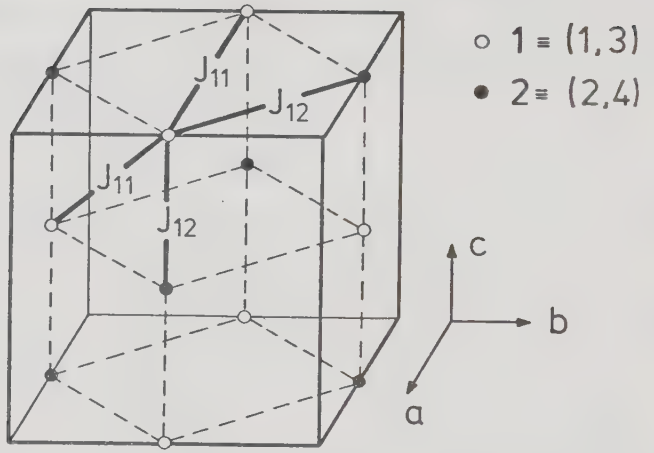
TABELLE I-6B Antisymmetrische Austauschwechselwirkung-Konstanten zwischen Cr^{3+}- und RE^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	J_1	J_2	
S_1	(d_x, d_y, d_z)	$(-d_x, d_y, -d_z)$	$d_s = 4 \cdot d_{s,11}$, etc.
S_2	$(-d_x, -d_y, d_z)$	$(d_x, -d_y, -d_z)$	

TABELLE I-6C: Anisotrop-symmetrische Austauschwechselwirkung-Konstanten zwischen Cr^{3+}- und RE^{3+}-Ionen in Zwei-Untergitter-Näherung

	J_1	J_2	
S_1	$\begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{zx} \\ & a_{yy} & a_{yz} \\ & & a_{zz} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a_{xx} & -a_{xy} & a_{zx} \\ & a_{yy} & -a_{yz} \\ & & a_{zz} \end{pmatrix}$	$a_{st} = 4 \cdot a_{st,11}$, etc.
S_2	$\begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & -a_{zx} \\ & a_{yy} & -a_{yz} \\ & & a_{zz} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a_{xx} & -a_{xy} & -a_{zx} \\ & a_{yy} & a_{yz} \\ & & a_{zz} \end{pmatrix}$	

Cr^{3+} - Cr^{3+} - INTERACTIONS IN THE UNIT CELL



RE^{3+} - Cr^{3+} - INTERACTIONS IN THE UNIT CELL

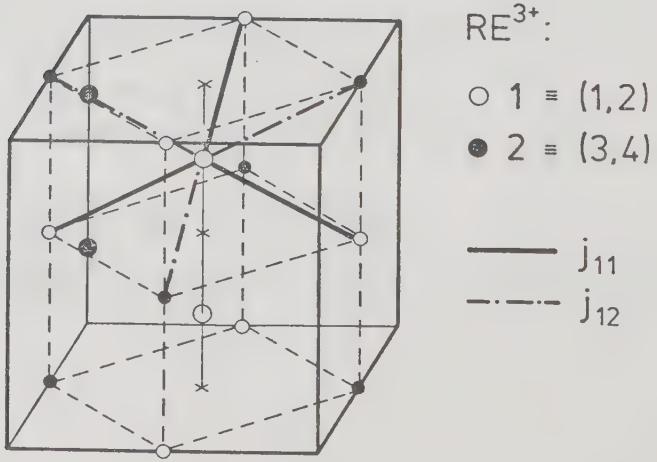


Abb. I-5

Diese Schreibweise wurde gewählt, da sie der Vorstellung des lokalen Feldes am Orte der RE-Ionen entspricht. Da diese Vorstellung die Molekularfeldtheorie, d.h. das Ein-Ionen-Bild der Selten-Erd-Ionen nahelegt, erscheint diese Formulierung zweckmäßiger als z.B. die von Yamaguchi [46], der den Hamiltonian durch die Basisvektoren $\vec{F}$, $\vec{G}$, $\vec{C}$, $\vec{A}$ [46] der irreduziblen Darstellungen ausdrückt.

In Tabelle I-7 sind die lokalen Felder der Cr-RE-Wechselwirkung am Orte der RE-Ionen niedergeschrieben. Dabei steht S bereits für den Betrag des thermischen Erwartungswertes $\langle S \rangle_T$ der Cr^{3+}-Spins (Molekularfeld-Approximation) und Φ ist der Verkantungswinkel des Erwartungswertes gegen die antiferromagnetische Achse. Die Felder sind hier noch definiert durch $\mathcal{H}^{Cr\text{-}RE} = \vec{H} \cdot \vec{J}$ ($\vec{J}$ = Gesamtdrehimpuls der RE^{3+}-Ionen).

Auf die Angabe der Wechselwirkungskonstanten des die RE-RE-Wechselwirkung beschreibenden Hamiltonian wird verzichtet, da die Kopplung der RE-Ionen untereinander in der nachfolgenden Theorie nur in der Form eines existierenden isotropen Molekularfeldes am Orte des betrachteten RE-Aufions berücksichtigt wird. Der Grund dafür liegt in der Kleinheit der RE-RE-Wechselwirkungsenergie gegen die RE-Cr-Wechselwirkungsenergie und nicht zuletzt in der Schwierigkeit, diesen Term selbst näherungsweise zu rechnen.

TABELLE I-7: Lokale Felder der Cr^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung am Orte der RE^{3+}-Ionen in den Phasen $\Gamma_1(0)$, $\Gamma_2(F_x)$, und $\Gamma_4(F_z)$

	J_1	
Γ_1 H_{ISO}	0	$H_I := 2j \cdot S$
Γ_1 H_{ANTI}	$H_A^x \cdot \vec{e}_c$	$H_A := 2d_x \cdot S$
Γ_1 H_{SYM}	$H_S^{yz} \cdot \vec{e}_c$	$H_A^{zx} = H_A^z \cdot \sin\phi - H_A^x \cdot \cos\phi$
		$H_S = 2a_{\alpha\beta} \cdot S$
Γ_2 H_{ISO}	$H_I \cdot \sin\phi \cdot \vec{e}_a$	$H_S^b = H_S^{yz} \cdot \cos\phi + H_S^{xy} \cdot \sin\phi$
Γ_2 H_{ANTI}	$H_A^y \cdot \cos\phi \cdot \vec{e}_a \pm H_A^{zx}(\phi) \cdot \vec{e}_b$	$H_S^c = H_S^{zx} \cdot \cos\phi + H_S^{zz} \cdot \sin\phi$
Γ_2 H_{SYM}	$H_S^a(\phi) \cdot \vec{e}_a \pm H_S^b(\phi) \cdot \vec{e}_b$	
Γ_4 H_{ISO}	$H_I \cdot \sin\phi \cdot \vec{e}_c$	$S := \langle S^{Cr} \rangle_T$
Γ_4 H_{ANTI}	$-H_A^y \cdot \cos\phi \cdot \vec{e}_c$	
Γ_4 H_{SYM}	$H_S^c \cdot \vec{e}_c$	

IC. DAS EIN-IONEN-MODELL DER SELTEN-ERD-IONEN

1. VORBEMERKUNG

Die Elektronenkonfiguration $4f^n$ des freien, dreifach ionisierten Selten-Erd-Ions wird durch die intraatomare Coulomb- und Spin-Bahn-Wechselwirkung in J-Multipletts aufgebrochen, die durch die Drehimpulsquantenzahl J und in der Russell-Saunders-Näherung durch den Bahndrehimpuls L, den Spindrehimpuls S und den Gesamtdrehimpuls J charakterisiert werden. Jeder Zustand $|LSJ\rangle$ ist (2J+1)-fach entartet. Die Symmetriegruppe des freien Ions ist die dreidimensional orthogonale Gruppe O_3 (Dreh-Inversions-Gruppe) [49]. Im ionischen Kristallverband hebt das elektrostatische Kristallfeld die Entartung (teilweise) auf, d.h. es spaltet jeden Spin-Bahn-Zustand $|LSJ\rangle$ in die Kristallfeldzustände auf (Fig. I-6). Bei den Selten-Erd-Ionen hat man es mit dem Fall des schwachen Kristallfeldes [50] zu tun, d.h. die Kristallfeldaufspaltungen sind einige 100 cm^{-1}, während die Spin-Bahn-Abstände einige 1000 cm^{-1} betragen. Deshalb wird J auch für das Ion im Krstallfeld näherungsweise als gute Quantenzahl betrachtet. In der "J-Näherung" können die Kristall-Wellenfunktionen als Linearkombinationen von $|JM\rangle$ -Funktionen geschrieben werden. Die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators ist nicht mehr die 3-dimensionale orthogonale Gruppe, sondern die kristallographische Punktgruppe des Ionen-Platzes. Entsprechend der Punktsymmetriegruppe gelten bestimmte Auswahlregeln für die beigemischten M-Quantenzahlen [50]. Im Falle der Selten-Erd-Ionen in den Orthochromiten (Orthoferriten, Orthoaluminaten) mit der Punktsymmetrie $C_{1h} = C_s$ erhält man im Kristallfeld eine Aufspaltung in (2J+1) Singuletts für eine gerade 4f-Elektronenzahl (J ganzzahlig) und eine Aufspaltung in (2J+1)/2 Doubletts (Kramers-Doubletts) für eine ungerade 4f-Elektronenzahl (J = halbzahlig).

Magnetische Wechselwirkungen (Austausch-Wechselwirkungen oder Zeeman-Wechselwirkung) spalten die Kramers-Doubletts auf (Abb. I-6) bzw. verschieben die Singuletts energetisch. Streng genommen zwingen die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen zur Aufgabe des Ein-Ionen-Bildes und zum Übergang zur kollektiven Beschreibung des Gesamtsystems. Da die magnetischen Selten-Erd-Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn schwach sind, kann in sehr guter Näherung die Molekularfeld-Methode und damit die Ein-Ionen-Näherung auf die Selten-Erd-Ionen angewandt werden, wobei dann viele Festkörpereigenschaften wie z.B. Bandstrukturen, Davidov-Aufspaltungen und Exciton-Magnon-Wchselwirkungen ignoriert werden.

Der Hamiltonian der Selten-Erd-Ionen wird wie folgt angesetzt:

$$\mathcal{H}^{RE} = \sum_i \left(\mathcal{H}_i^{KF} - \vec{H}_i^t \cdot \hat{\vec{\mu}}_i \right) - \sum_{i,j \neq i} \hat{\vec{\mu}}_i \overleftrightarrow{R}_{ij} \hat{\vec{\mu}}_j \quad \text{(I- 13)}$$

Dabei steht $\mathcal{H}^{KF}$ für den Kristallfeld-Hamiltonian und $\hat{\vec{\mu}}_i = \mu_B (\vec{L}_i + 2\vec{S}_i)$ für den Operator des magnetischen Momentes des i-ten Selten-Erd-Ions. $\vec{H}_i^t$ ist das totale innere Feld, ausgenommen das Feld der RE-RE-Wechselwirkung:

$$\vec{H}_i^t = \vec{H} + \vec{H}_i^{Cr} \quad \text{(I-14)}$$

$\vec{H}_i^{Cr}$ ist das Molekularfeld der Cr-RE-Austausch-Wechselwirkung (siehe I.B4) und $\overleftrightarrow{R}_{ij}$ der RE-RE-Wechselwirkungstensor. In Molekularfeld-Näherung lauten dann der Gesamt- und der Ein-Ionen-Hamiltonian

$$\mathcal{H}^{RE} = \sum_i \left[\left(\mathcal{H}_i^{KF} - \vec{H}_i^t \hat{\vec{\mu}}_i \right) - \frac{1}{2} \vec{H}_i^{RE} \hat{\vec{\mu}}_i \right] , \quad \text{(I-15)}$$

$$\mathcal{H}_i^{RE} = \mathcal{H}_i^{KF} - \left(\vec{H}_i^t + \vec{H}_i^{RE} \right) , \quad \text{(I-16)}$$

mit dem Molekularfeld $\vec{H}_i^{RE}$ der RE-RE-Wechselwirkung

$$\vec{H}_i^{RE} = \sum_{j \neq i} 2 \langle \hat{\vec{\mu}}_j \rangle_T \overleftrightarrow{R}_{ij} \quad \text{(I-17)}$$

$\langle \vec{\mu}_j \rangle_T$ ist der thermische Erwartungswert des magnetischen Momentes des j-ten Selten-Erd-Ions seiner Molekularfeld-Zustände.

2. Kristallfeldzustände

Die Kristallfeldzustände der 4f-Ionen transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{1h} des Ionenplatzes im Gitter [49]. Bei Ionenzuständen mit halbzahligem J (J = Gesamtdrehimpuls) muß von der Kristalldoppelgruppe [51] C'_{1h} ausgegangen werden. Die Kristallfeldzustände lassen sich in sehr guter Näherung [50] als Linearkombination von $|JM\rangle$-Zuständen zu gleichem J schreiben.

(I-18) $$|\Gamma_j \alpha, J\rangle = \sum_M a_M |\alpha; JM\rangle$$

(α steht für die Quantenzahlen des freien Ions n,l,L und S). In Tabelle I-8 sind die Charaktertafeln der Gruppe C_{1h} (gestrichelt umrahmt) und der Doppelgruppe C'_{1h} zu finden [49]. Die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen geht auf BETHE[51] zurück. Da die Gruppen abelsch sind, sind alle Darstellungen eindimensional. Gleichzeitig ist in Tabelle I-8 das Transformationsverhalten von Kristallfeldzuständen (I-18) unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppen C_{1h} und C'_{1h} angegeben. Kristallfeldzustände mit ganzzahligem J transformieren sich danach nach den Darstellungen $^1\Gamma_1$ oder $^1\Gamma_2$, während sich Zustände mit halbzahligem J nur nach den Darstellungen $^1\Gamma_3$ und $^1\Gamma_4$ der Doppelgruppe C'_{1h} transformieren. Zusätzlich ist aus der Tabelle abzulesen, aus welchen M-Zuständen sich ein Kristallfeldzustand gegebener Darstellung zusammensetzen darf.

TABELLE I-8: Charaktertafel der Gruppe C_{1h} und der Doppelgruppe C'_{1h}, Transformationsverhalten von Kristallfeldzuständen, Orts- und Drehimpulsvektoren.

Gruppen-elemente	J ganzzahlig		J halbzahlig, M = (2n+1)/2	
	M gerade	M ungerade	n ungerade	n gerade
E'	+1	+1	+1	+1
R	+1	+1	-1	-1
$C_z(\pi)\cdot I$	+1	-1	+i	-i
$R\cdot C_z(\pi)\cdot I$	+1	-1	-i	+i
Irreduzible Darstellungen	$^1\Gamma_1$	$^1\Gamma_2$	$^1\Gamma_3$	$^1\Gamma_4$
Orts- und Drehimpuls-vektoren	x,y; J_z	z; J_x,J_y		

mit $C_z(\varphi)$ = Drehung um die z(c)-Achse um den Winkel φ,
E' = $C_z(4\pi)$, R = $C_z(2\pi)$ und I = Inversion.

3. ZWEI-NIVEAUX-SPIN-HAMILTONIAN

Die Ergebnisse der optischen Absorptionsspektroskopie-Messungen an Selten-Erd-Orthochromiten ($ErCrO_3$ [31,32]) und Orthoferriten ($ErFeO_3$ [42,72], $HoFeO_3$ [71,44]) zeigen in den Fällen von Kramers-Ionen energetische Abstände zwischen zwei Kristallfeld-Kramers-Doubletts von 50 bis 100 cm^{-1} mit Aufspaltungen der Kramers-Doubletts von einigen cm^{-1}. Auch im Falle der Nicht-Kramers-Ionen wird eine Gruppierung der Krstallfeld-Singuletts in sogenannte "Accidental Doublet s" mit Dublett-Aufspaltungen von einigen cm^{-1} und Abständen zwischen den energetischen Schwerpunkten zweier Dubletts in der Größenordnung von 100 cm^{-1} beobachtet. In beiden Fällen können die Selten-Erd-Ionen daher als ein Zwei-Niveaux-System angesehen werden, da das Grundzustand-Dublett energetisch gut separiert ist von den höher liegenden Zuständen (Abb. I-6). Das Verhalten der Selten-Erd-Ionen beim Auftreten von Molekularfeldern oder externem Magnetfeld kann also durch einen Spin-Hamiltonian mit einem effektiven Spin $S^{eff}=\frac{1}{2}$ beschrieben werden. Die Spin-Hamiltonian-Theorie der Selten-Erd-Ionen in den Orthochromiten und Orthoferriten ist ausführlich von MALOZEMOFF [45] dargelegt worden und wird deshalb nur in aller Kürze wiedergegeben. Ihre Skizzierung erscheint aber notwendig insbesondere wegen der ungewöhnlichen Eigenschaften des g-Tensors im Falle der Nicht-Kramers-Ionen.
Mit den Kristallfeldzuständen $|1_c\rangle$ und $|2_c\rangle$ des Grundzustands-Doubletts erhält man die hermitische 2x2-Hamiltonian-Matrix

(I-19)
$$\begin{pmatrix} \langle 1_c|\mathcal{H}|1_c\rangle & \langle 1_c|\mathcal{H}|2_c\rangle \\ \langle 2_c|\mathcal{H}|1_c\rangle & \langle 2_c|\mathcal{H}|2_c\rangle \end{pmatrix}$$

die dem "Spin-Hamiltonian"

(I-20)
$$\mathcal{H} = a\,\sigma_z + b\,\sigma_x + c\,\sigma_y \quad (+E_0 1)$$

äquivalent ist. σ_z, σ_x und σ_y sind dabei die Paulischen Spin-

Matrizen, 1 ist die Einheitsmatrix, E_o ist der energetische Schwerpunkt, der als Energie-Nullpunkt definiert wird (E_o=0). Dann sind die Konstanten a,b,c definiert durch

$$\text{(I-21)} \qquad \begin{cases} a &= \langle 1_c | \mathcal{H} | 1_c \rangle = -\langle 2_c | \mathcal{H} | 2_c \rangle \\ b - ic &= \langle 1_c | \mathcal{H} | 2_c \rangle \\ b + ic &= \langle 2_c | \mathcal{H} | 1_c \rangle = \langle 1_c | \mathcal{H} | 2_c \rangle^* . \end{cases}$$

Die Diagonalisierung [54] des "Spin-Hamiltonians" (I-20) liefert die Eigenzustände

$$\text{(I-22)} \qquad \begin{cases} |+\rangle &= -\sin(\theta/2)\, e^{-i\varphi/2} |1_c\rangle + \cos(\theta/2)\, e^{i\varphi/2} |2_c\rangle \\ |-\rangle &= \cos(\theta/2) \cdot e^{-i\varphi/2} |1_c\rangle + \sin(\theta/2)\, e^{i\varphi/2} |2_c\rangle \\ \cos\theta &= a/\Delta E \\ e^{-i\varphi} &= (b-ic)/\left[(\Delta E/2)^2 - a^2\right]^{1/2} \end{cases}$$

mit den Energien

$$\text{(I-23)} \qquad \left.\begin{cases} E_+ &= -(a^2+b^2+c^2)^{1/2} \\ E_- &= +(a^2+b^2+c^2)^{1/2} \end{cases}\right\} \quad \Delta E = E_+ - E_-$$

Der Hamiltonian ist der durch Gleichung (I-16) definierte Hamiltonian

$$\text{(I-24)} \qquad \mathcal{H} = \mathcal{H}^{KF} + \mathcal{H}^{\neq} \quad , \quad \mathcal{H}^{\neq} = -\vec{H}^t \cdot \hat{\vec{\mu}} .$$

Im folgenden wird zwischen Kramers- und Nicht-Kramers-Ionen unterschieden.

Kramers-Ionen (Er^{3+})

Für Kramers-Ionen gilt:

$$\text{(I-25)} \qquad \begin{cases} a = \langle 1_c | \mathcal{H} | 1_c \rangle = -\langle 1_c | \hat{\vec{\mu}} | 1_c \rangle \cdot \vec{H}^t \\ b - ic = \langle 1_c | \mathcal{H} | 2_c \rangle = -\langle 1_c | \hat{\vec{\mu}} | 2_c \rangle \cdot \vec{H}^t . \end{cases}$$

Mit den Definitionen [45]

$$\text{(I-26)} \qquad \begin{cases} g_{ix} := -2\,\mathrm{Re}\langle 1_c | \hat{\mu}_i \cdot 2_c \rangle / \mu_B \\ g_{iy} := +2\,\mathrm{Im}\langle 1_c | \hat{\mu}_i | 2_c \rangle / \mu_B \\ g_{iz} := -2 \langle 1_c | \hat{\mu}_i | 1_c \rangle / \mu_B \end{cases}$$

läßt sich die Hamiltonian-Matrix schreiben als

$$\text{(I-27)} \qquad \mathcal{H} = \mu_B \vec{H}^t \cdot \overleftrightarrow{g} \cdot \vec{S} ,$$

mit dem g-Tensor $\overleftrightarrow{g}$, dessen Komponenten in I-26 definiert sind, und dem effektiven Spin $\vec{S} \equiv \vec{S}^{eff}$ mit $S = \frac{1}{2}$.
Entsprechend den Auswahlregeln für Matrixelemente von achsialen Vektoren zwischen den Komponenten eines Kramers-Doubletts (siehe C4 - Auswahlregeln) gilt:

$$\text{(I-28)} \qquad \begin{cases} g_{xz} = g_{yz} = 0 \\ g_{zx} = g_{zy} = 0 , \end{cases}$$

so daß der g-Tensor eines Kramers-Doubletts die Form hat

$$\text{(I-29)} \qquad \overleftrightarrow{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & 0 \\ g_{yx} & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix}$$

Wegen der Nicht-Äquivalenz der zwei verschiedenen Untergitterplätze 1 und 2 und der Invarianz des Hamiltonoperators $\mathcal{H} = \mu_B \vec{H} \overleftrightarrow{g} \vec{S}$ gegenüber den Symmetrie-Operationen der Selten-Erd-Punktgruppe gilt [45]

$$\overleftrightarrow{g}_{1,2} = \begin{pmatrix} g_{xx} & \pm g_{xy} & 0 \\ \pm g_{yx} & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \tag{I-30}$$

Mit Hilfe von (I-23,25,26,30) erhält man schließlich die Eigenwerte

$$\left\{ \begin{aligned} E^{\pm}_{1,2} &= \pm \tfrac{1}{2} \mu_B \left[(g_{zz} H^t_z)^2 \right. \\ &\quad \left. + (g_{xx} H^t_x \pm g_{yx} H^t_y)^2 + (\pm g_{xy} H^t_x + g_{yy} H^t_y)^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \right. \tag{I-31}$$

(I-27) und (I-30) zusammen mit (I-26) und (I-31) sind die zentralen Formeln der Spin-Hamiltonian-Theorie für die Selten-Erd-Ionen mit ungerader Elektronenzahl in den Orthochromiten, die für die Auswertung der optischen Spektren notwendig sind.

In Abbildung I-7 sind die Hauptachsen x_1, y_1, z_1 der g-Tensoren der zwei nicht-äquivalenten Plätze eingezeichnet.
Der Winkel φ der Hauptachse x_1 mit der kristallographischen a(x)- Achse ist nach Vergleich mit I-31 gegeben durch

$$\left\{ \begin{aligned} g_{xx} &= g_{x_1} \cdot \cos\varphi \\ g_{yy} &= g_{y_1} \cdot \cos\varphi \\ g_{xy} &= g_{x_1} \cdot \sin\varphi \\ g_{yx} &= g_{x_1} \cdot \sin\varphi \end{aligned} \right. \tag{I-32}$$

Nicht-Kramers-Ionen (Ho^{3+})

Für die zwei Singulett-Zustände der Nicht-Kramers-Ionen folgt nach GRIFFITH [52] aus der Zeitumkehr-Symmetrie der Kristallfeld-Zustände $|1_c\rangle$ und $|2_c\rangle$ für die Matrixelemente des Operators des magnetischen Momentes $\hat{\vec{\mu}}$

$$\text{(I-33)} \qquad \begin{cases} \langle 1_c|\hat{\vec{\mu}}|1_c\rangle = \langle 2_c|\hat{\vec{\mu}}|2_c\rangle \\ \langle 1_c|\hat{\vec{\mu}}|2_c\rangle = i\,\vec{g}/2 \end{cases},$$

wobei $\vec{g}$ ein reeller Vektor ist.
Für die Hamiltonian-Matrix gilt somit

$$\text{(I-34)} \qquad \begin{cases} a = \langle 1_c|\mathcal{H}|1_c\rangle = \langle 1_c|\mathcal{H}^{KF}|1_c\rangle =: -D/2 \\ b = \mathrm{Re}\langle 1_c|\mathcal{H}|2_c\rangle = \mathrm{Re}\langle 1_c|\hat{\vec{\mu}}|2_c\rangle\vec{H} = 0 \\ c = -\mathrm{Jm}\langle 1_c|\mathcal{H}|2_c\rangle = -\mathrm{Jm}\langle 1_c|\hat{\vec{\mu}}|2_c\rangle\vec{H} = -\tfrac{1}{2}\vec{g}\vec{H} \\ \mathcal{H} = \begin{pmatrix} -D/2 & i\vec{g}\vec{H}/2 \\ -i\vec{g}\vec{H}/2 & D/2 \end{pmatrix} \end{cases}.$$

Bemerkenswert an den obigen Ergebnissen ist die Existenz eines uniachsialen magnetischen Momentes $\vec{g}_c$ [52]. Die Richtung dieses Momentes hängt davon ab, nach welchen Darstellungen sich die beiden Kristallfeld-Singulett-Zustände transformieren (siehe IC4- Auswahlregeln) :

$$\text{(I-35)} \qquad \begin{cases} \vec{g}_{1,2} = g_x\vec{e}_x \pm g_y\vec{e}_y & \text{bei gleicher Darstellung,} \\ \vec{g}_{1,2} = \pm g_z\vec{e}_z & \text{bei ungleicher Darstellung.} \end{cases}$$

Die Indizes 1,2 bzw. Vorzeichen ± unterscheiden die zwei verschiedenen Untergitterplätze [45].

Die Energieeigenwerte sind schließlich gegeben durch

(I-36) $$E_{1,2}^{\pm} = \pm \tfrac{1}{2} \left[D^2 + (\vec{g}\vec{H})^2 \right]^{1/2} .$$

In den Tabellen I-9A und I-9B sind die Zeeman-Aufspaltungen für den Fall eines Kramers-Doubletts bzw. eines Singulett-Singulett-Systems in der Form

(I-37) $$\Delta E := E_{1,2}^{+} - E_{1,2}^{-} = \left[a_0^{\alpha} + a_{1i}^{\alpha} \cdot H_i + a_{2i}^{\alpha} (H_i)^2 \right]^{1/2} .$$

zu finden. α ist dabei der Index der magnetischen Konfigurationen Γ_1, Γ_2 und Γ_3 ; i gibt an, entlang welcher kristallographischen Achse (a,b, oder c) das externe Magnetfeld H gerichtet ist.

4. Magnetische Wechselwirkungen in effektiver Darstellung

Es sei noch die Molekularfeld-Approximation der Austausch-Wechselwirkungen in der effektiven Spin-Hamiltonian-Formulierung diskutiert. In Gleichung I-16 wurde als Molekularfeld am Orte eines Selten-Erd-Ions geschrieben

(I-38) $$\begin{cases} \vec{H}_M = \vec{H}_M^{Cr} + \vec{H}_M^{RE} \\ \vec{H}_M^{Cr} = 2 \sum_{\alpha} \langle \vec{S}_{\alpha} \rangle_T \overleftrightarrow{C}_{\alpha i} \\ \vec{H}_M^{RE} = 2 \sum_{j} \langle \hat{\vec{\mu}}_j \rangle_T \overleftrightarrow{R}_{ji} \end{cases}$$

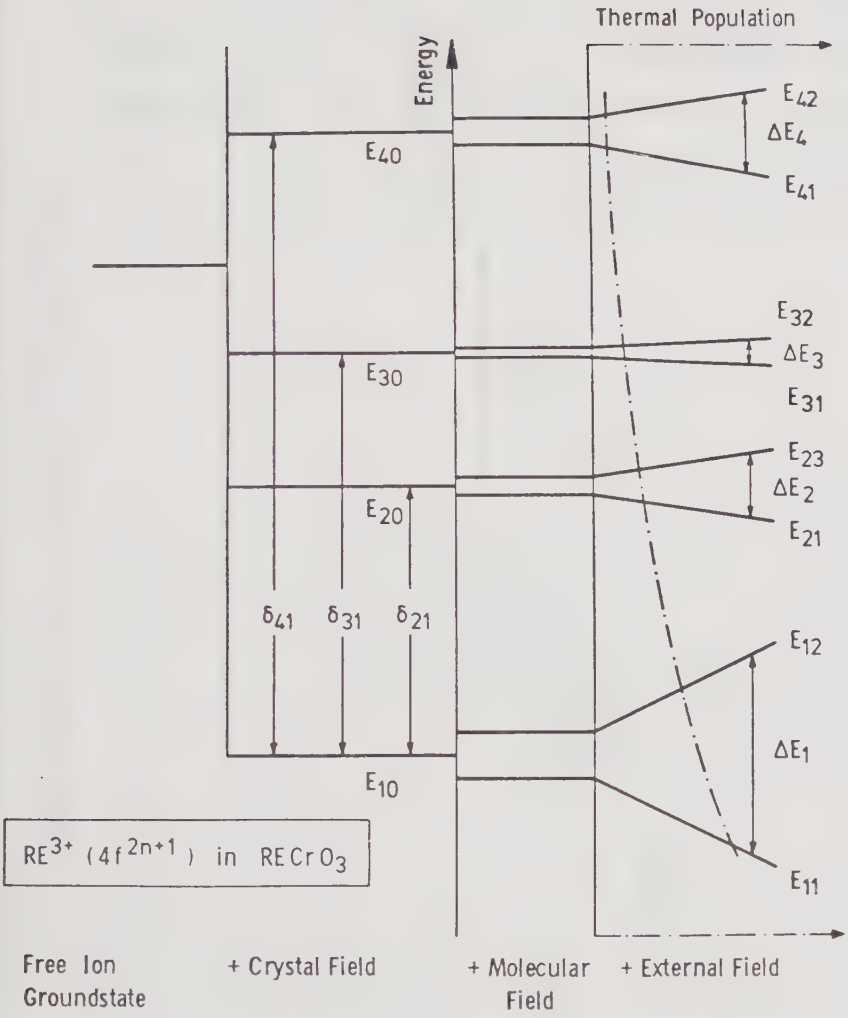

Thermal Population
Energy
E42
ΔE4
E41
E40
E32
ΔE3
E30
E31
E23
ΔE2
E20
E21
δ41
δ31
δ21
E12
ΔE1
E10
E11
RE3+ (4f2n+1) in RECrO3
Free Ion Groundstate
+ Crystal Field
+ Molecular Field
+ External Field

Abb. I-6

Local principal magnetic axes (x_i, y_i, z_i) for two inequivalent RE^{3+} sites in $RECrO_3$, and effective fields $(H_M(i))$ in the $\Gamma_2(F_x)$ spin configuration

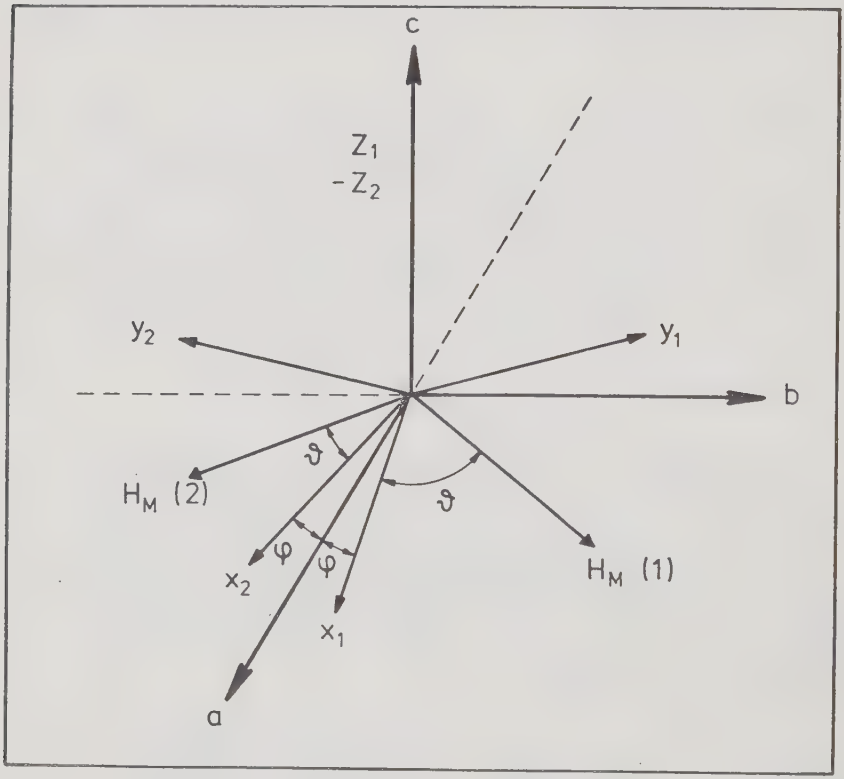


Abb. I-7

TABELLE I-9A: Kramers-Dublett-Aufspaltungen

$$\Delta E = \left[a_o^{\alpha} + a_{11}^{\alpha} H_1 + a_{21}^{\alpha} (H_1)^2 \right]^{1/2} \quad \begin{cases} \alpha = \text{Konfigurationsindex } (\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4) \\ 1 = \text{Achsenindex } (a,b,c) \end{cases}$$

	$a_o = g_o \cdot (H_M)^2$	$a_1 = g_1 \cdot (H_M)$	$a_2 = g_2$
$\Gamma_1(0)$	$g_z^2 \cdot (H_M^1)^2$	a: 0	a: $(g_x^2 \cos^2\varphi + g_y^2 \sin^2\varphi)$
		b: 0	b: $(g_x^2 \sin^2\varphi + g_y^2 \cos^2\varphi)$
		c: $\pm 2 g_z^2 (H_M^1)$	c: g_z^2
$\Gamma_4(F_z)$	$g_z^2 \cdot (H_M^4)$	a: 0	a: } analog $\Gamma_1(0)$
		b: 0	b:
		c: $2 g_z^2 (H_M^4)$	c:
$\Gamma_2(F_x)$	$(g_x^2 \cdot \cos^2\vartheta + g_y^2 \cdot \sin^2\vartheta)(H_M^2)^2$	a: $2(g_x^2 \cos\vartheta \cos\varphi - g_y^2 \sin\vartheta \sin\varphi)(H_M^2)$	a: } analog $\Gamma_1(0)$
		b: $+2(g_x^2 \cos\vartheta \sin\varphi + g_y^2 \sin\vartheta \cos\varphi)(H_M^2)$	b:
		c: 0	c:

die Indizes (x,y,z) beziehen sich auf die Hauptachsen des g-Tensors

TABELLE I-9B: Singulett-Singulett Aufspaltungen (Singuletts ungleicher Darstellung)

$$\Delta E = \left[a_o^{\varkappa} + a_{11}^{\alpha} H_1 + a_{21}^{\alpha} (H_1)^2 \right]^{1/2}$$

α = Konfigurationsindex (Γ_1, Γ_2, Γ_4)

i = Achsenindex (a,b,c)

	a_o	$a_1 = g_1 \cdot (H_M)$	$a_2 = g_2$
$\Gamma_1(0)$	D^2	a: b: c: } 0	a: b: c: } analog $\Gamma_2(F_x)$
$\Gamma_4(F_z)$	D^2	a: b: c: } 0	a: b: c: } analog $\Gamma_2(F_x)$
$\Gamma_2(F_x)$	$D^2 + (g \cdot \cos\vartheta)^2 (H_M)^2$	a: $2\, g^2 \cos\vartheta \cos\varphi \cdot (H_M^2)$ b: $\pm 2\, g^2 \cos\vartheta \sin\varphi \cdot (H_M^2)$ c: 0	a: $(g \cdot \cos\varphi)^2$ b: $(g \cdot \sin\varphi)^2$ c: 0

Die Indizes (x,y,z) der g-Faktoren beziehen sich auf die Hauptachsen des g-Tensors

($\vec{S}_\alpha$ = Cr^{3+}-Spin, $\overleftrightarrow{C}$ = Cr^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkungstensoren, $\hat{\vec{\mu}}_j$ = RE^{3+}-magnetisches Moment, $\overleftrightarrow{R}_{ji}$ = RE^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkungstensoren), worin das Molekularfeld $\vec{H}_M$ auf das magnetische Moment der RE^{3+}-Ionen wirkt.

Allgemeiner setzt sich der Austauschwechselwirkungs-Hamiltonian aus in den verschiedenen Drehimpuls-Operatoren (Spin- und Bahndrehimpuls) bilinearen Termen [74] zusammen. Solche Terme lassen sich aber umschreiben in auf das magnetische Moment bezogene Molekularfelder. Da als Kristallfeldzustände Linearkombinationen von (LS) JM -Zuständen mit festem J,L und S angesetzt wurden, gelten gemäß dem Wigner-Eckart-Theorem [49] folgende Operator-Äquivalenzen innerhalb der Kristallfeld-Basis:

(I-39)
$$\begin{cases} \vec{J} \;\hat{=}\; \dfrac{1}{g_J \mu_B} \cdot \hat{\vec{\mu}} \\ \vec{S} \;\hat{=}\; \dfrac{g_J - 1}{g_J \mu_B} \hat{\vec{\mu}} \\ \vec{L} \;\hat{=}\; \dfrac{-(g_J - 2)}{g_J \mu_B} \cdot \hat{\vec{\mu}} \\ \dfrac{\hat{\vec{\mu}}}{\mu_B} = \vec{L} + 2\vec{S} \;\hat{=}\; 2 \overleftrightarrow{g} \vec{S}^{eff} \end{cases}$$

Für die Austausch-Moelkularfelder gilt damit:

(I-40)
$$\vec{H}_M(\hat{\vec{\mu}}) = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \vec{H}_M(\vec{S}) + \frac{2 - g_J}{g_J} \vec{H}_M(\vec{L})$$

Dabei ist $\vec{H}_M(\hat{\vec{\mu}})$ das auf magnetisches Moment $\hat{\vec{\mu}}$ wirkende Molekularfeld ($\mathcal{H} = -\vec{H}_M(\hat{\vec{\mu}}) \cdot \hat{\vec{\mu}}$), $\vec{H}_M(\vec{S})$ und $\vec{H}_M(\vec{L})$ die auf den Spin $\vec{S}$ bzw. Bahndrehimpuls $\vec{L}$ "wirkende" Molekularfelder. Das totale Feld $\vec{H}^t$, das sich aus dem externen Feld $\vec{H}$, dem Dipolfeld $\vec{H}_M^D$ und den Austausch-Feldern zusammensetzt, ist dann

(I-41)
$$\vec{H}^t = \vec{H} + \vec{H}_M^D + \vec{H}_M(\vec{L}) - \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \vec{H}_M(\vec{S}) - \vec{H}_M(\vec{L})$$

5. Magnetische Eigenschaften der Selten-Erd-Ionen im Zwei-Niveaux-Modell

Die Gibbs-Funktion für ein System mit der Temperatur T und dem Magnetfeld H als unabhängige Parameter ist die Freie Energie F(T,H) [48]

(I-42)
$$\begin{cases} F(T,H) = \epsilon - TS = kT \ln Z \\ \epsilon = \langle \mathcal{H} \rangle_T = \mathrm{Tr}\{\varrho \mathcal{H}\} = \partial_\beta (\beta F)\big|_H \\ S = -\langle \ln \varrho \rangle_T = -\mathrm{Tr}\{\varrho \ln \varrho\} = -\partial_T F\big|_H \\ \varrho = e^{-\beta \mathcal{H}}/Z \\ Z = \mathrm{Tr}\{e^{-\beta \mathcal{H}}\} \\ \beta = 1/kT \,, \end{cases}$$

mit der Energie ϵ, der Entropie S, der Dichtematrix ϱ und der Zustandssumme Z. Die hier interessierenden thermodynamischen Größen Magnetisierung, Suszeptibilität und spezifische Wärme können entweder als statistischer Mittelwert der entsprechenden Variablen oder als Ableitungen des thermodynamischen Potentials berechnet werden. Für die Magnetisierung M lauten die Relationen [48]

(I-43)
$$\vec{M} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{H}} = \mathrm{Tr}\{\varrho \hat{\vec{\mu}}\} = \sum_i \varrho_i \vec{\mu}_i \,,$$

mit dem quantenmechanischen Erwartungswert $\vec{\mu}$ des Operators des magnetischen Momentes, der sich allgemein definieren läßt [55] durch

(I-44)
$$\vec{\mu} = -\frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{H}} = -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \vec{H}} \,.$$

wobei $\mathcal{H}$ der das System beschreibende Hamiltonian-Operator mit den Eigenwerten $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ ist.
In Tabelle I-10A sind die Magnetisierungen und Suszeptibilitäten der Selten-Erd-Ionen pro Ion sowohl für die Kramers-Doublett-Systeme als auch für die Singulett-Singulett-Systeme angegeben. Die Konstanten a_o^α, a_{1i}^α und a_{2i}^α sind in den Tabellen I-9A und I-9B angegeben; i ist wieder der Index der kristallographischen Achse, entlang der das externe Magnetfeld H angelegt wird; α ist der Index der magnetischen Konfiguration. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die tabellierten Ausdrücke nur gelten, wenn nur ein Kramers-Doublett bzw. ein "Accidental" Doublett existiert. Da mehrere Doubletts existieren, deren thermische Besetzung bei höheren Temperaturen ($T \gtrsim 50K$) in der Berechnung der thermodynamischen Größen berücksichtigt werden muß, sind die thermischen Besetzungsfaktoren, die Freie Energie, Magnetisierung und Suszeptibilität für Mehr-Doublett-Systeme wiedergegeben. Die Definitionen der Energie-Größen gehen aus der Abbildung I-6 hervor: E_{1o} ist der energetische Schwerpunkt des i-ten Doubletts, E_{11} und E_{12} die Energien der Doublett-Komponenten; N ist die Gesamtzahl der Ionen, n_{1o}, n_{11} und n_{12} die Zahl der Ionen mit den Energien E_{1o}, E_{11} und E_{12}. Die Freie Energie ist nur für den Fall, daß die Selten-Erd-Ionen nicht miteinander wechselwirken, angegeben. Der in den Ausdrücken für die Magnetisierung und die Suszeptibilität pro Ion erscheinende Erwartungswert des magnetischen Momentes μ_i entnehme man aus Tabelle I-10. Die spezifische Wärme schließlich ist gegeben durch die Relation

$$C_H = -\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_H = -\left.\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_T}{\partial T}\right|_H \qquad \text{(I-45)}$$

Da sie nur berechnet und mit dem Experiment verglichen wird für Er^{3+} in $ErCrO_3$ in den magnetischen Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$, wird an der entsprechenden Stelle auf die spezifische Wärme eingegangen.

TABELLE I-10A:

MAGNETISIERUNG UND SUSZEPTIBILITÄT
VON KRAMERS-DUBLETT- UND SINGULETT-SINGULETT-SYSTEMEN

MAGNETISIERUNG:

$$\mu_i^\alpha = -\frac{\partial}{\partial H_i}\left(-\Delta E_i^\alpha/2\right)$$

$$= \frac{1}{2\,\Delta E_i^\alpha}\left(a_{1i}^\alpha/2 + a_{2i}^\alpha \cdot H_i\right)$$

$$M_i^\alpha = \langle \mu_i^\alpha \rangle_T = \mu_i^\alpha \cdot th\left(\frac{\Delta E_i^\alpha}{2T}\right); \quad M_i^\alpha(0) = \frac{a_{1i}^\alpha}{4\sqrt{a_0^\alpha}}\, th\left(\sqrt{a_0^\alpha}/2T\right)$$

SUSZEPTIBILITÄT:

$$\chi_i^\alpha = \frac{\partial M_i^\alpha}{\partial H_i} = \frac{1}{2\Delta E_i^\alpha}\left(a_{2i}^\alpha - 4(\mu_i^\alpha)^2\right) th\left(\frac{\Delta E_i^\alpha}{2T}\right) + \frac{1}{T}(\mu_i^\alpha)^2\, th'\left(\frac{\Delta E_i^\alpha}{2T}\right)$$

HOCHTEMPERATUR-NÄHERUNG:

$$M_i^\alpha \longrightarrow \mu_i^\alpha$$

$$\chi_i^\alpha \longrightarrow \frac{1}{2\,\Delta E_i^\alpha}\left(a_{2i}^\alpha - 4(\mu_i^\alpha)^2\right)$$

TIEFTEMPERATUR-NÄHERUNG:

$$M_i^\alpha \longrightarrow \frac{1}{4T}\left(\frac{a_{1i}^\alpha}{2} + a_{2i}^\alpha H_i\right) = \frac{1}{4T}\, 2\mu_i^\alpha \cdot \Delta E_i^\alpha$$

$$\chi_i^\alpha \longrightarrow \frac{1}{4T}\, a_{2i}^\alpha$$

TABELLE I-10B: THERMISCHE BESETZUNGSFAKTOREN? FREIE ENERGIE, MAGNETISIERUNG UND SUSZEPTIBILITÄT VON MEHR-DUBLETT-SYSTEMEN

BESETZUNGSFAKTOREN:

$$N = \sum_i (n_{i1} + n_{i2}) = \sum_i n_{i0}\, 2ch\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right) = n_{10} \sum_i e^{-\delta_{i1}/T} 2ch\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right)$$

$$n_{i1}/n_{i0} = e^{+\Delta E_i/2T}$$

$$n_{i2}/n_{i0} = e^{-\Delta E_i/2T}$$

$$\frac{n_{i1} - n_{i2}}{N} = th\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right) \cdot P_i \quad , \quad P_i = \left[\sum_j e^{-\delta_{ji}/T} \cdot ch\left(\frac{\Delta E_j}{2T}\right)\right]^{-1} \cdot ch\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right)$$

$$n_{i0}/n_{10} = e^{-\delta_{i1}/T} \quad \text{mit} \quad \delta_{i1} = E_{i0} - E_{10}$$

TT : $P_1 = 1$, $P_i = 0$ $(i \geq 2)$

HT : $$\frac{n_{i1} - n_{i2}}{N} = \frac{\Delta E_i}{2T} \cdot P_i \quad , \quad P_i = \left(\sum_j e^{-\delta_{ji}/T}\right)^{-1}$$

FREIE ENERGIE:

$$F = -T \ln Z \quad , \quad Z = e^{-E_{10}/T} \cdot 2ch\left(\frac{\Delta E_1}{2T}\right)\left\{1 + \sum_{i=2} e^{-\delta_{i1}/T} \cdot \frac{ch(\Delta E_i/2T)}{ch(\Delta E_1/2T)}\right\}$$

TT: $Z = e^{-E_{10}/T} 2ch\left(\Delta E_1/2T\right)$

HT: $Z = e^{-E_{10}/T} \cdot 2 \sum_{i=1} e^{-\delta_{i1}/T}$

MAGNETISIERUNG UND SUSZEPTIBILITÄT:

$$M = \sum_i \mu_i (n_{i1} - n_{i2})/N$$

$$\chi = \sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial H}\right) \Delta n_i + \mu_i \frac{\partial(\Delta n_i)}{\partial H}$$

TT : $M = \mu_1\, th\left(\Delta E_1/2T\right)$

$$\chi = \chi_1 = \frac{\partial M}{\partial H}$$

HT : $$M = \sum_i \mu_i \frac{\Delta E_i}{2T} P_i$$

$$\chi = \sum_i \left\{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial H}\right) \frac{\Delta E_i}{2T} + \frac{1}{T}(\mu_i)^2\right\} P_i$$

(HT = Hochtemperaturnäherung, TT = Tieftemperaturnäherung)

6. Optische Übergänge

Zum Schluß sollen noch die Polarisations-Auswahlregeln der optischen Übergänge zwischen verschiedenen Kristallfeld-Zuständen angegeben werden. Betrachtet werden elektrische (E1) und magnetische (M1) Dipolübergänge, die nur existieren, wenn das entsprechende Übergangs-Dipolmoment $\langle \Gamma_f | \vec{D} | \Gamma_i \rangle$ zwischen dem Anfangszustand $|\Gamma_i\rangle$ und dem Endzustand $|\Gamma_f\rangle$ - Γ steht für die irreduzible Darstellung des betreffenden Zustandes, $\vec{D}$ für den elektrischen bzw. magnetischen Dipolmoment-Operator - nicht verschwindet [49]. Das Nichtverschwinden des Übergangsmomentes ist nur dann möglich (erlaubt), wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der Zustände und des Dipol-Operators die identische Darstellung Γ_1 enthält[49]:

(I-46) $$\Gamma_f^* \times \Gamma_{\vec{D}} \times \Gamma_i \ni \Gamma_1 .$$

Mit Hilfe der Produktdarstellungen $\Gamma_i \times \Gamma_f$ und $\Gamma_i^* \times \Gamma_f$ der Punktgruppe C_{1h}' und den Darstellungen von x,y,z bzw. J_x, J_y, J_z (Tabelle I-8) lassen sich die in Tabelle I-11 angegebenen Polarisationsauswahlregeln herleiten. $\vec{E}$ ist der elektrische Feldvektor, $\vec{c}$ die kristallographische c-Achse. Diese Auswahlregeln gelten nur für Übergänge zwischen reinen Kristallfeld-Zuständen, die sich nach einer der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{1h}' transformieren. Magnetfelder (Molekularfelder oder externe Felder) senkrecht zur c-Achse können Zustände unterschiedlicher Darstellung mischen (siehe Tabelle) und damit die Auswahlregeln zerstören. Daraus folgt, daß im Nullfeld in den magnetischen Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$ die Auswahlregeln gelten, da die Molekularfelder parallel oder antiparallel zur c-Achse gerichtet sind (Tabelle I-7A), während sie in der $\Gamma_2(F_x)$-Phase mit senkrecht zur c-Achse gerichteten Molekularfeldern verletzt

sind. In den Abbildungen I-8A,B sind die erlaubten Übergänge zwischen darstellungsreinen Zuständen für den Fall von Kramers-Ionen veranschaulicht. Abbildung I-8A und I-8B unterscheiden sich in der Beobachtungsrichtung $\vec{k}$ ($\vec{k} \perp \vec{E}$) bezüglich der c-Achse. Unter den Übergangsschemata sind die energetischen Lagen der beobachtbaren Absorptionslinien eingezeichnet.

Zusätzlich läßt sich noch angeben, in wieviele der möglichen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{1h} bzw. C'_{1h} ein J-Niveau des freien Selten-Erd-Ions zerfällt [49]. Für Ionen mit einer geraden 4f-Elektronenzahl unterscheiden sich die Fälle mit geradem und ungeradem J: Für gerades J existieren (J+1) $^1\Gamma_1$-Zustände und J $^1\Gamma_2$-Zustände, für ungerade J gibt es J $^1\Gamma_1$-Zustände und (J+1) $^1\Gamma_2$-Zustände [45]. Mit dieser Kenntnis und den Polarisationsauswahlregeln lassen sich aus den Spektren die Darstellungen der einzelnen Kristallfedzustände bestimmen. Für Ionen mit einer ungeraden 4f-Elektronenzahl (Kramers-Ionen) spalten die J-Zustände in (2J+1)/2 $^1\Gamma_3$- und (2J+1)/2 $^1\Gamma_4$-Kristallfeldzustände auf.

TABELLE I-11: Polarisations-Auswahlregeln
für elektrische und magnetische Dipolübergänge.

$4f^n$ (n = gerade)			$4f^n$ (n = ungerade)		
Übergang	$\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_1$ (2 . 2)	$\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_2$ (2 1)	Übergang	$\Gamma_3 \longrightarrow \Gamma_3$ (4 4)	$\Gamma_3 \longrightarrow \Gamma_-$ (4 3)
E1	E ⊥ c	E ∥ c	E1	E ⊥ c	E ∥ c
M1	H ∥ c	H ⊥ c	M1	H ∥ c	H ⊥ c

$RECrO_3$

ELECTRIC DIPOLE TRANSITION OF $RE^{3+}(4f^n)$-IONS

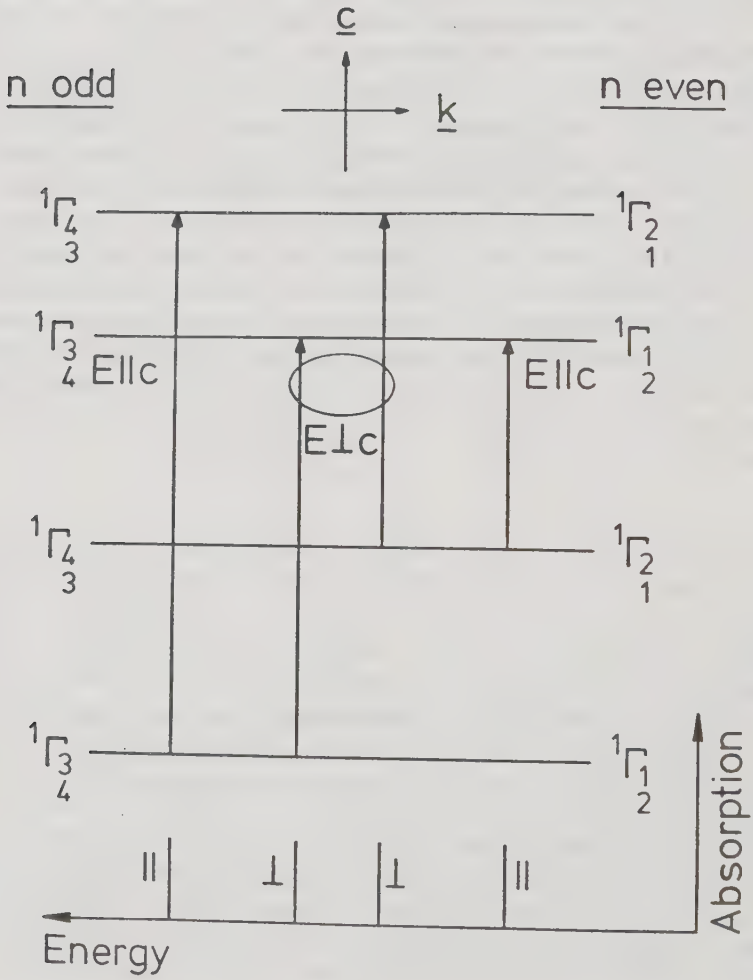


Abb. I-8A

$RECrO_3$

ELECTRIC DIPOLE TRANSITION OF $RE^{3+}(4f^n)$-IONS

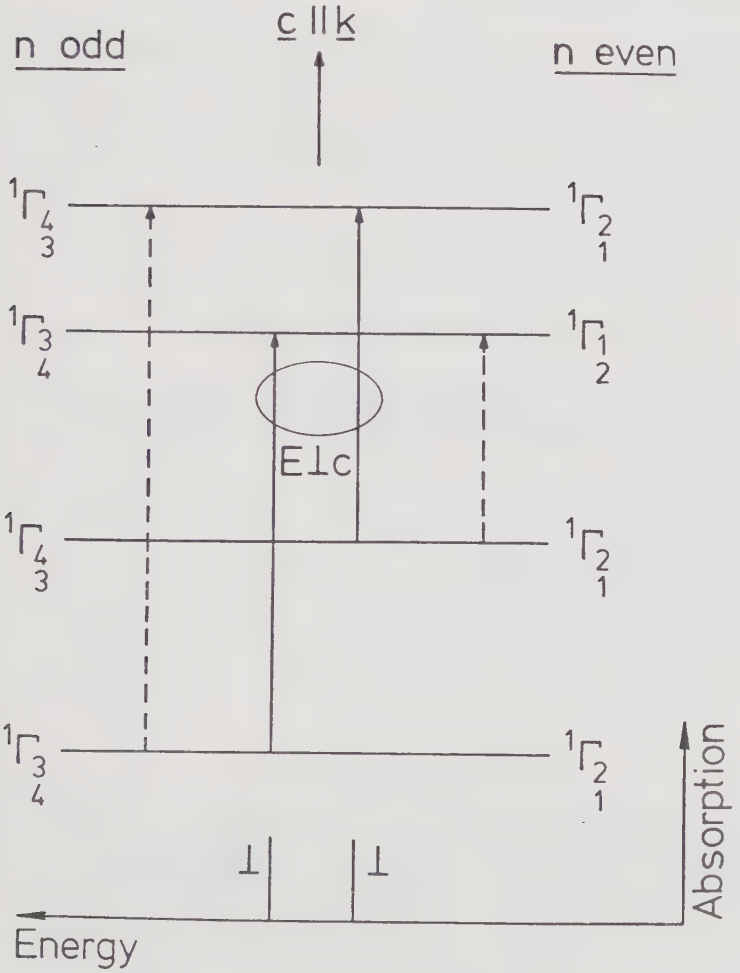


Abb. I-8B

D. THEORIEN DER PHASENÜBERGÄNGE IN DEN ORTHOCHROMITEN

1. Molekularfeld-Approximation

Im folgenden wird kurz die benutzte Molekularfeld-Approximation nach TYABLIKOW[47] skizziert:
Da die stärkste Wechselwirkung der isotrope Austausch zwischen den Cr^{3+}-Ionen ist, ist der Hamiltonoperator störungstheoretisch gemäß darstellbar in der Form

$$\text{(I-47)} \qquad \begin{cases} \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \\ \mathcal{H}_0 = \frac{1}{2}\left(J \vec{S}_1^2 + \breve{J} \vec{S}_2^2 \right) + I \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ \mathcal{H}' = \left(\mathcal{H}^{Cr} - \mathcal{H}_0 \right) + \mathcal{H}^{Cr\text{-}RE} + \mathcal{H}^{RE\text{-}RE} \end{cases},$$

mit $\mathcal{H}_0$ als ungestörtem Hamiltonian und $\mathcal{H}'$ als Stör-Hamiltonian. Die wahre Freie Energie $F(\mathcal{H})$ des Systems ist dann in 1. Näherung gegeben durch

$$\text{(I-48)} \qquad \begin{cases} F(\mathcal{H}) = F(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H}' \rangle_0 \\ F(\mathcal{H}_0) = -kT \ln Z_0 \\ Z_0 = Sp\left\{ \exp(-\mathcal{H}_0/kT) \right\} \\ \langle \mathcal{H}' \rangle_0 = Sp\left\{ \mathcal{H}' \varrho_0 \right\} \\ \varrho_0 = \exp(-\mathcal{H}_0/kT)/Z_0 \end{cases},$$

wobei ϱ_0 die Dichte-Matrix und Z_0 die Zustandssumme des ungestörten Systems ist, und $\langle \mathcal{H}' \rangle_0$ der thermische Erwartungswert des Stör-Hamiltonians bezüglich der ungestörten Dichtematrix ϱ_0 ist.

Die Freie Energie wird nach der Molekularfeld-Methode [48] berechnet. Alle Cr^{3+}-Spin-Operatoren werden durch ihre thermischen Erwartungswerte ersetzt:

(I-49)
$$\begin{cases} \vec{S} \longrightarrow \langle \vec{S} \rangle \\ \langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle \longrightarrow \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle \end{cases}$$

Da sich alle späteren Rechnungen auf das Tieftemperatur-Verhalten beziehen, in dem sich das Cr-System in der Sättigung befindet, kann die Freie Energie $F(H_0)$ des Cr-Systems durch die Energie $E = \langle \mathcal{H}_0 \rangle_{MFA}$ angenähert werden:

(I-50)
$$F(\mathcal{H}_0) = \frac{1}{2} J(\langle \vec{S}_1 \rangle^2 + \langle \vec{S}_2 \rangle^2) + I \langle \vec{S}_1 \rangle \langle \vec{S}_2 \rangle \,.$$

Im weiteren wird darauf verzichtet, die "bras" und "kets" mitzuschreiben, gemeint sind aber immer die thermischen Erwartungswerte der Cr-Spinoperatoren.

Zusätzlich wird im folgenden immer die Näherung klassischer Spins benutzt, so daß die Berechnung des Erwartungswertes des Störhamiltonians $\langle \mathcal{H}' \rangle_0$ für eine spezielle Konfiguration der magnetischen Momente einfach ist. Sie wird in den Kapiteln III und IV für die angenommenen Modelle der Γ_{14}^-, Γ_{42}^- bzw. Γ_{24} -Rotationskonfigurationen ausgeführt.

2. Theorien der Spin-Reorientierungen in den Orthoferriten und Orthochromiten

Theorien der Spin-Reorientierungen in den Orthoferriten sind von LEVINSON [58,63], HERRMAN[61], TREVES[62] und SIVARDIÈRE[65] entwickelt worden. LEVINSON[58] berücksichtigt als winkelabhän-

gigen Anteil der Freien Energie nur die Ein-Ionen-Anisotropieenergie der Fe^{3+}-Ionen: Eine kontinuierliche Spin-Rotation von der Γ_2- in die Γ_4-Konfiguration tritt bei Existenz eines positiven Anisotropieenergie-Beitrages 4. Ordnung in $\sin\Theta$ auf; ist dieser Term negativ, so ist der Phasenübergang ein diskontinuierlicher "Spin-Jump". JACOBS[20] hat dieses Modell erfolgreich auf den $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ ($H \parallel a$)-Phasenübergang in $YCrO_3$ angewandt: Obwohl für Cr^{3+}-Ionen ($S=\frac{3}{2}$) nur ein Anisotropieenergie-Beitrag 2. Ordnung in $\sin\theta$ existiert, führt die in $\sin\vartheta$ lineare Zeemanenergie des Cr-Systems im externen Feld zu einer kontinuierlichen Spin-Rotation: SIVARDIÈRE[65] berücksichtigte als erster den Beitrag der Fe^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung zur Freien Energie, allerdings nur in der einfachen Form der Hochtemperaturnäherung und nur unter Berücksichtigung des Grundzustand-Dubletts der RE^{3+}-Ionen. HERRMAN[61] und TREVES[62] berücksichtigten die Ein-Ionen-Anisotropie und den antisymmetrischen Austausch als Ursache für die Verkantung der Cr^{3+}-Momente, nicht aber die Fe^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung. Berechnungen zur feldinduzierten Spin-Reorientierung eines schwachen Ferromagneten vom Dzialoskinsky-Moriya Typ (Modell des antisymmetrischen Austauschs) wurden von HORNREICH[64] veröffentlicht.

Die bisher erschöpfendste Arbeit auf dem Gebiet der temperaturinduzierten Spin-Reorientierungen in Orthochromiten stammt von YAMAGUCHI[46]. Dieser Autor berücksichtigt zwar alle Beiträge des Cr^{3+}-Systems zur Anisotropie der Freien Energie und auch die Beiträge der Cr^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung sowohl zur Verkantung der Cr^{3+}-Momente als auch zur Anisotropie, setzt aber Isotropie der elektronischen Eigenschaften der RE^{3+}-Ionen (isotroper g-Tensor) voraus. In der vorliegenden Arbeit wird die Isotropie des g-Tensors berücksichtigt. Die theoretischen Erarbeitungen des Verfassers stützen sich auf das thermodynamische Verfahren zur Berechnung und Minimalisierung der Freien Energie, das in den zitierten Arbeiten entwickelt wurde. Im Rahmen des Moriya-Modells des schwachen Ferromagneten für das Cr^{3+}-System wird der Effekt des iso-

trop-symmetrischen und des antisymmetrischen Cr^{3+}-RE^{3+}-Austausches auf die RE^{3+}-Dublett-Aufspaltungen - soweit möglich - zum erstem Male berechnet. Außerdem wird im Falle des $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ (H ∥ c)-Übergangs in $ErCrO_3$ die Wechselwirkung innerhalb des RE^{3+}-Systems zum ersten Male rechnerisch berücksichtigt. Über Erfolge und Mißerfolge wird an entsprechender Stelle berichtet.

Abschließend sei kurz das benutzte theoretische Verfahren skizziert (Abbildung I-9):
Ein Rotationsmodell des Phasenübergangs liefert in der Näherung klassischer Spins die Freie Energie als Funktion des Rotationswinkels Θ, des Verkantungswinkels ϕ, der Temperatur T und des externen Magnetfeldes H. In die Freie Energie des RE^{3+}-Systems gehen diese Parameter in Form der Dublett-Aufspaltungen und der RE^{3+}-Magnetisierung ein. Die Freie Energie des RE^{3+}-Systems wird nach dem Verfahren von BIDAUX et al. [59] berechnet. Die Minimalisierung der Freien Energie ($F_\phi = 0$) liefert implizite Gleichungen für den Verkantungswinkel ϕ und die hier interessierende Dublettaufspaltung der RE^{3+}-Ionen. Die Minimalisierung der Freien Energie nach Θ liefert Gleichungen für die Reorientierungstemperatur $T^R(0)$ und das Reorientierungsfeld $H^R(T)$, die in komplizierter Weise von den Cr^{3+}-Parametern H_E, H_D und H_A und von den Parametern der Cr-RE-Energie H_{IS} und H_{AS}, den Parametern der RE-RE-Wechselwikrung j und l sowie den Energien und g-Tensoren der RE^{3+}-Dubletts abhängen. Der Verlauf der Freien Energie mit dem Winkel Θ und die Stabilitätsbedingungen geben Aufschluß über die Natur des Phasenübergangs. Wegen der Kompliziertheit der Gleichungen und ungenügender experimenteller Information, werden im wesentlichen die Näherung vernachlässigbaren Einflusses der Cr-RE-Wechselwirkung auf die Verkantung ϕ und die Näherung des Ising-Typs der RE^{3+}-RE^{3+}-Wechselwirkung benutzt.

$RECrO_3$: SPIN-REORIENTIERUNGEN

		NÄHERUNGEN
HAMILTONIAN:	$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{Cr} + \underbrace{\mathcal{H}^{RE-Cr} + \mathcal{H}^{RE-RE}}_{\mathcal{H}^{RE}}$	$\mathcal{H}^{RE-RE}$: Ising-Typ $\parallel c$
FREIE ENERGIE:	$F = F^{Cr}(\theta,\phi;T,H) + F^{RE}(\Delta E, m; T)$	
DUBLETT-AUFSPALTUNGEN:	$\Delta E\,(\theta,\phi; m; T, H)$	
MAGNETISIERUNG:	$m = m(\Delta E, T)$	
MINIMALISIERUNG DER FREIEN ENERGIE:	$F_\phi = 0 \sim \phi = \phi(\theta, F_\phi^{RE}[\theta,\phi;T,H], T, H)$	$F_\phi^{RE} = 0 \sim \phi = \phi^{Cr}(\theta, T, H)$
	$(F_\phi^{RE} = -\vec{m}\cdot\vec{H}^{IS})$	
	$\Delta E = \Delta E\,(\theta, \Delta E[\theta,\phi,T,H], T, H)$	
	$F_\theta(\phi_0) = 0 \sim \theta(\Delta E, T, H)$; $T^R(0)$; $H^R(T)$	
PARAMETER:	Cr^{3+} : H_E, H_D, H_A	
	RE^{3+}: H^{IS}, H^{AS}; $\vec{f}, \vec{e}$; $\vec{g}$	$\mathcal{H}^{RE-Cr}(\phi) \sim H^{AS}$; j_{zz}, l_{zz}; $\vec{g}$

II. EXPERIMENTELLES

Der experimentelle Teil der Arbeit wird aus folgenden Gründen nur kurz behandelt:

1. Der experimentelle Aufbau entspricht in vielen Teilen dem heutigen konventionellen Standard.
2. Er ist in den bisher abgeschlossenen Arbeiten von Gruppenmitgliedern (Diplomarbeit P. Abt[77], Doktorarbeit R. Furrer[78], Diplomarbeit R. Germer[79] und Diplomarbeit F. Seiff[80]) beschrieben worden oder wird in zukünftigen Arbeiten (Doktorarbeit J. Brinkmann[81] und R. Baumert [82]) diskutiert werden.

In Abbildung II-1 ist die Meßapparatur skizziert, die sich im wesentlichen in drei Bröcke gliedert:

1. Das Spektrometer mit seinem optischen Teil zur Erzeugung der Absorptionsspektren und seinem elektronischen Teil zur Registrierung der Spektren.
2. Der Tieftemperatur-Block (2) mit dem Kryostaten zur Erzeugung der benötigten Temperaturen und den Thermometern zur Messung derselben.
3. Der Magnet (3) zur Erzeugung der statischen externen Magnetfelder.

1. Spektrometer

1.1 Optik

Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe (OSRAM XBO 900), deren Brennfleck mittels der Linsen 5_1 und 5_2 auf den Kristall 1 abgebildet wurde. Durch einen Wasserfilter 6 wurde das IR-Licht absorbiert, um die nachfolgenden optischen Komponenten und die Probe nicht unnötig aufzuheizen. UV-Farbglasfilter 7 (SCHOTT)

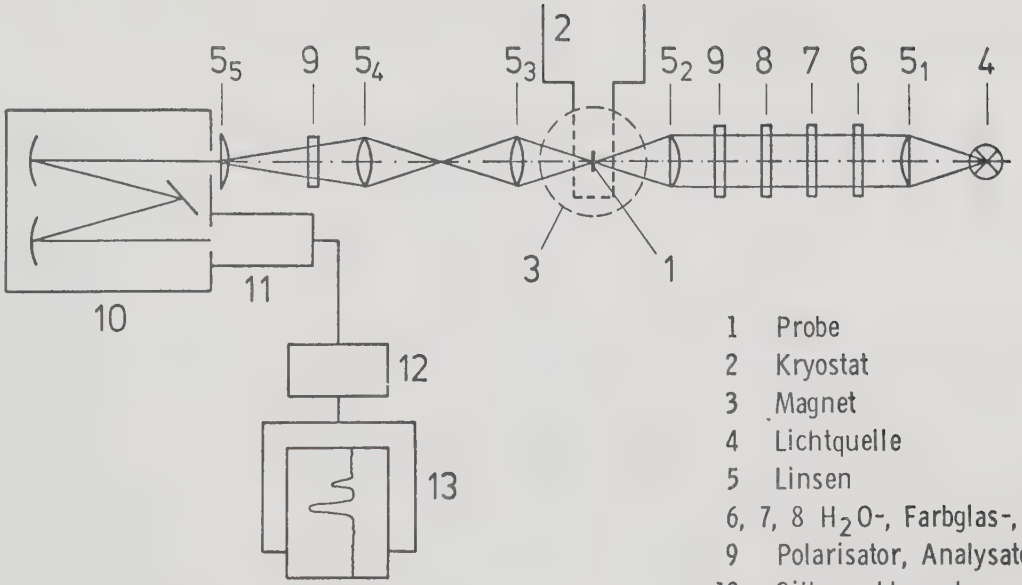


Abb. II-1

1 Probe
2 Kryostat
3 Magnet
4 Lichtquelle
5 Linsen
6, 7, 8 H_2O-, Farbglas-, Interferenzfilter
9 Polarisator, Analysator
10 Gitterspektrometer
11 Photomultiplier
12 Picoamperemeter
13 Kompensationsschreiber

und Interferenzfilter 8 (BAIRD-ATOMIC) sorgten dafür, daß nur Licht in einem Wellenlängenintervall der Halbwertsbreite von $\Delta\lambda \simeq 50\text{-}100$ Å um den Wellenlängenschwerpunkt der beobachteten Übergänge auf den Kristall fiel, um ihn nicht über Gebühr zu erwärmen (siehe Übersichtsspektren in Abbildung III-1 und IV-1). Mit dem Polarisator 9 konnte die Polarisation des einfallenden Lichtes gewählt werden. Der Kristall wurde mittels der Linsen 5_3, 5_4 und 5_5 auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Der Analysator 9 im Abbildungsstrahlengang wurde von einem unter 45° zur Polarisationsachse orientierten $\lambda/4$-Plättchen gefolgt, so daß immer zirkular polarisiertes Licht in den Monochromator fiel, um von der Polarisationsabhängigkeit der Ausbeute der optischen Komponenten des Monochromators unabhängig zu sein. Der 2m-Monochromator vom Czerny-Turner-Typ (Fa. JARRELL-ASH) wurde mit Gittern mit 1.180 Striche/mm und Blaze für 5000 Å bzw. 7500 Å betrieben. Die Spaltbreiten betrugen 10-30 μ, was Auflösungen von 0.05 - 0.12 Å bei 5500 Å entspricht. Die Eichung der Anzeige des Monochromators erfolgte einmalig anhand der Eisenlinien einer Eisen-Hohlkathodenlampe. Während der Messung der Spektren von $ErCrO_3$ und $HoCrO_3$ wurden konventionelle Quecksilber- oder Neon-Spektrallampen (OSRAM oder ORIEL) so in den Strahlengang gestellt, daß die Spektrallinien gleichzeitig mit dem Kristallspektrum aufgenommen werden konnten.

1.2. Elektronik

Die Strahlungsleistung des durch den Austrittsspalt des Monochromators fallenden Lichtes wurde mit einem gekühlten Photomultiplier (EMI 9558 (S20)) mit nachfolgender Picoampermeter (KEITHLEY Mod. 417) / Kompensationsschreiber (PHILIPS PM8100) -Kombination gemessen und registriert.

2. Magnetfeld

Die externen statischen Magnetfelder wurden entweder von einem Eisenmagneten oder von einem supraleitenden Magneten erzeugt.

2.1. Eisenmagnet

Mit dem Eisenmagnet (VARIAN 12", später BRUKER B-E25C8) konnten bei beliebigen Temperaturen Felder bis zu 24 kOe bei Benutzung der kleinsten Glasdewar-Kombination (Abschnitt 3) und bis zu 20 kOe bei Verwendung des Metall-Kryostaten (Abschnitt 3) erzeugt werden. Die Feldstärke wurde über eine an einem Polschuh befestigte Hallsonde geregelt. Die Feld-Eichung erfolgte mit einer Protonenresonanzsonde oder mit einem "Rotating-Coil"-Gaussmeter.

2.2. Für Temperaturen $T \leq 4.2K$ stand ein supraleitender Magnet (Promotion J. Brinkmann[81]) zur Verfügung, mit dem Feldstärken bis zu 43 kOe (T=1.8K) erreicht wurden. Die Feldeichung erfolgte mit Hilfe des Zeemaneffekts der R-Linien im Rubin (Promotion R. Furrer[78]).

3. Temperatur-Variation

Zu Beginnn der Arbeit wurden als Kryostaten konventionelle Helium-Stickstoff-Glasdewarkombinationen verwandt. Temperatur-Messung und -Regelung wurden nach der von P. Abt[77] beschriebenen Methode vorgenommen. In den letzten zwei Jahren stand ein Verdampferkryostat (LEYBOLD, ähnlich K-5299A) mit Regelgerät (LEYBOLD 89026) zur Verfügung. Die Temperaturen wurden mit einem Germanium-Widerstand (SCIENTIFIC INSTRUMENTS Mod. N2G bzw. N2D) nach der Vier-Punkt-Methode gemessen unter Verwendung einer Stromquelle (KEITHLEY Mod. 225) und eines di-

gitalen Differentialvoltmeters (MEDISTOR A72). Die Temperatur konnte auf $\Delta T = \pm 0.1K$ konstant gehalten werden, die relative Genauigkeit betrug $\Delta T = \pm 0.05K - \pm 0.10K$. Die absolute Genauigkeit wurde auf $\Delta T = \pm 0.5K$ im Bereich $T \leq 20K$ und auf $T = 1-2K$ im Bereich $T > 20K$ geschätzt. Unterhalb von $T = 4.2K$ wurde im Badbetrieb gemessen und die Temperaturen aus dem Dampfdruck des He^4 bestimmt.

4. Proben, Proben-Präparation und -Orientierung

Sämtliche untersuchten Einkristalle wurden von L.G.VAN UITERT (Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N.J.) gezogen. An den etwa 2x2x4 mm^3 großen Proben waren entweder ab- oder c [110]- Flächen gut ausgebildet. Diese Flächen wurden durch Röntgen-Rückstreuaufnahmen identifiziert. Plättchen parallel zu den gewachsenen Flächen wurden mit einer Drahtsäge abgeschnitten und auf eine Dicke zwischen 20μ und 50μ mechanisch abgeschliffen und anschließend poliert. Oft waren die so hergestellten Proben nicht dünn genug (die Kristalle erscheinen im natürlichen Licht völlig schwarz), um durchabsorbierte Spektren zu verhindern, konnten aber wegen ihrer Empfindlichkeit oder schlechter mechanischer Qualität nicht weiter gedünnt werden. Vor dem Dünnschleifen wurden die Kristallplättchen mit Kanadabalsam auf Glasplättchen geklebt oder in durchsichtigen Kunststoff eingebettet, dann geschliffen. Anschließend wurden von dem auf der Unterlage befestigten Kristall Laue-Orientierungsaufnahmen gemacht. Die Orientierung im Kryostaten war auf $\pm 3^o$ genau. Bei Benutzung des Drehkristallhalters (Diplomarbeit R. Germer[79]) wurden Genauigkeiten von $\pm 1.5^o$ erreicht.

III. $ErCrO_3$

A. Optische Absorptionsspektroskopie von $ErCrO_3$ in den magnetischen Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$ und Theorie der Phasen und des Phasenübergangs $\Gamma_1(0) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ ($H \parallel c$)

1. Einführung

$ErCrO_3$ wurde schon mit verschiedenen Methoden studiert[14,31,32,33,34,35,38,69,70]. Es ordnet bei T_N = 133K in der magnetischen $\Gamma_4(F_z)$-Konfiguration mit G_x- und F_z-Komponenten der Cr^{3+}-Momente. Bei $T = T_R$ = 9.5K geht $ErCrO_3$ bei Temperatur-Erniedrigung in die $\Gamma_1(0)$-Konfiguration über, die bis T=0 im Nullfeld stabil bleibt. Der Übergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ kann für Temperaturen $T<T_R$ durch ein externes Magnetfeld $H \parallel c$, der Übergang $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ für $T>T_R$ durch ein externes Magnetfeld $H \parallel a$ erzwungen werden.

2. Experimentelles

Untersucht wurden drei Proben: Zwei $c[110]$- und ein ac-Plättchen. Die Nullfeldergebnisse sind Mittelwerte über die Messungen an den $c[110]$- Plättchen, die im Text als eine Probe (Probe 1) behandelt werden.

3. Experimentelle Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

3.1. Spektren und optische Übergänge

Der Einführung wegen sei zunächst ein Übersichtsspektrum in Absorption zwischen 7500 Å und 4000 Å präsentiert (Abbildung III-1): Die Grobstruktur ist durch das Cr^{3+}-Ion gegeben[75], dessen breite Absorptionsbänder im Blauen und im Gelben sich deutlich auszeichnen. In den Transmissionsbereichen im Roten und Grünen ist eine

Vielfalt von schärferen Absorptionen zu erkennen. Auf Übergänge im Cr^{3+}-System zurückzuführen sind die schwachen Exzitonen-Linien R[70], gefolgt von breiten Magnonen-Seitenbändern, an die sich weitere Seitenbänder mit wahrscheinlich vibronischem Charakter anschließen[17]. Untersuchungsobjekte dieser Arbeit waren die intensiven und scharfen Übergänge vom Grundzustand $^4I_{15/2}$ des Er^{3+}-Ions zu seinen angeregten Zuständen $^4F_{9/2}$ im Roten, $^4S_{3/2}$ und $^2H_{11/2}$ im Grünen.

Der Übergang $\rightarrow {}^4S_{3/2}$ wurde am ausführlichsten untersucht. Ein Prinzip-Termschema und das charakteristische Verhalten der Spektren ist in Abbildung III-2 gezeigt. Bei tiefen Temperaturen ist nur das tiefste Kristallfeld-Kramersdublett I des Grundzustandes besetzt, so daß das Absorptionsspektrum unmittelbar die Kristallfeldaufspaltung des angeregten $^4S_{3/2}$-Zustandes wiedergibt (Linien Ia und Ib). Bei höheren Temperaturen werden zusätzliche Übergänge von den angeregten Kristallfeld-Zuständen II, III, IV usw. des Grundzustandes sichtbar.

Einige Linien zeigen eine Feinstruktur in Form einer Aufspaltung in zwei Linien. Deutlicher ist dies in Abbildung III-3 am Beispiel der Übergänge Ia und Ib bei T=4.2K zu erkennen. Mit Hilfe von polarisiertem Licht sind die Aufspaltungen des Grund-Dubletts und des angeregten Dubletts unter Berücksichtigung der Polarisationsauswahlregeln (Kapitel I.C.5) und der temperaturabhängigen Intensitätsverhältnisses zu trennen: Die beiden schwachen bzw. starken Linien geben direkt die Aufspaltung des angeregten Zustandes, der Abstand der energetischen Schwerpunkte der beiden Paare die Aufspaltung des Grundzustandes wieder. Der Nachweis der Polarisationsauswahlregeln in der Phase $\Gamma_4(G)$ und $\Gamma_4(P)$ von $ErCrO_3$ kann auch als Beweis der Existenz eben dieser Phasen angesehen werden, da nur in ihnen das die Aufspaltung verursachende Molekularfeld entlang der c(z)-Achse gerichtet ist. Im allgemeinen ist die Bestimmung der Aufspaltungen der beiden Dubletts, zwischen denen ein Übergang erfolgt, nicht einfach.

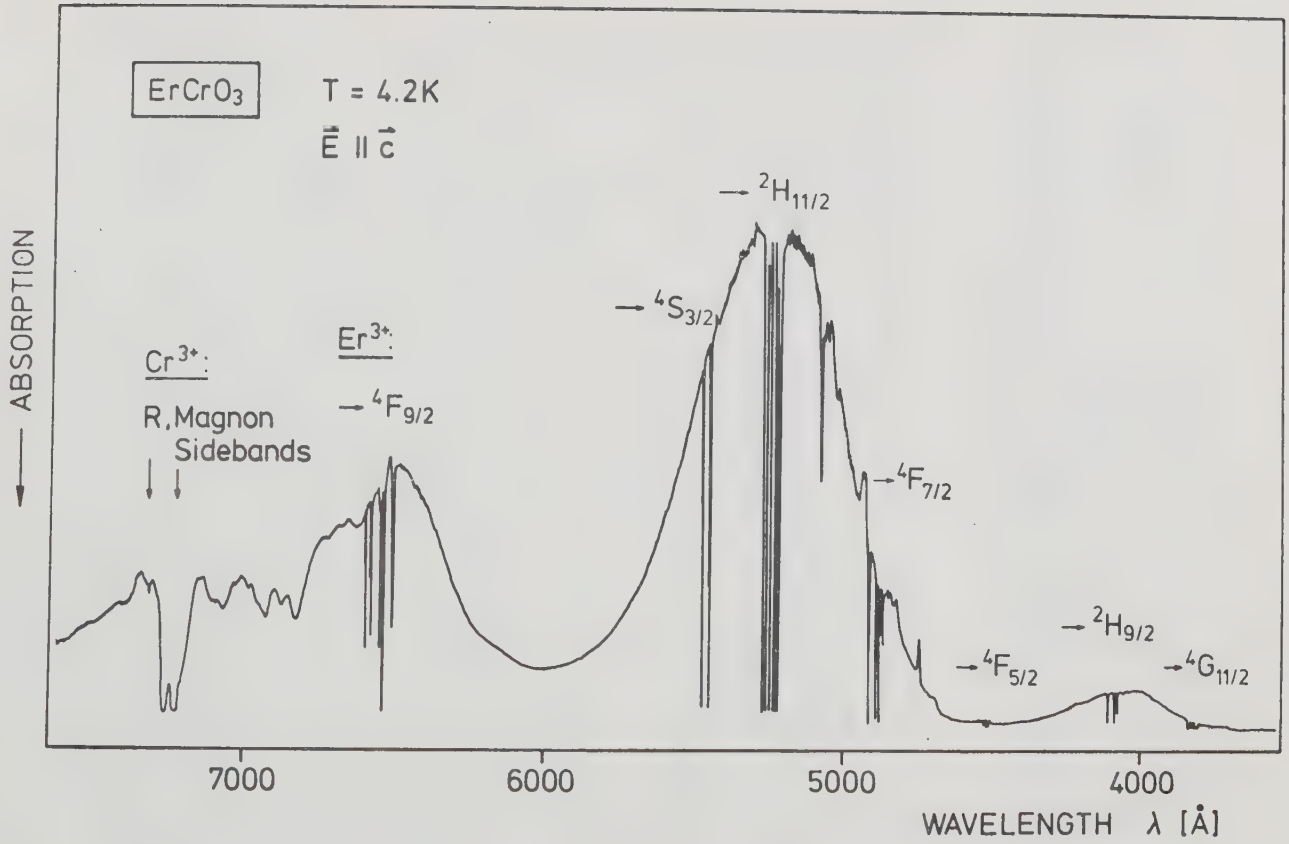

ErCrO3
T = 4.2K
E ⊥ c
ABSORPTION
Cr3+:
R, Magnon
Sidebands
Er3+:
→ 4F9/2
→ 4S3/2
→ 2H11/2
→ 4F7/2
→ 2H9/2
→ 4F5/2
→ 4G11/2
7000
6000
5000
4000
WAVELENGTH λ [Å]

Abb. III-1

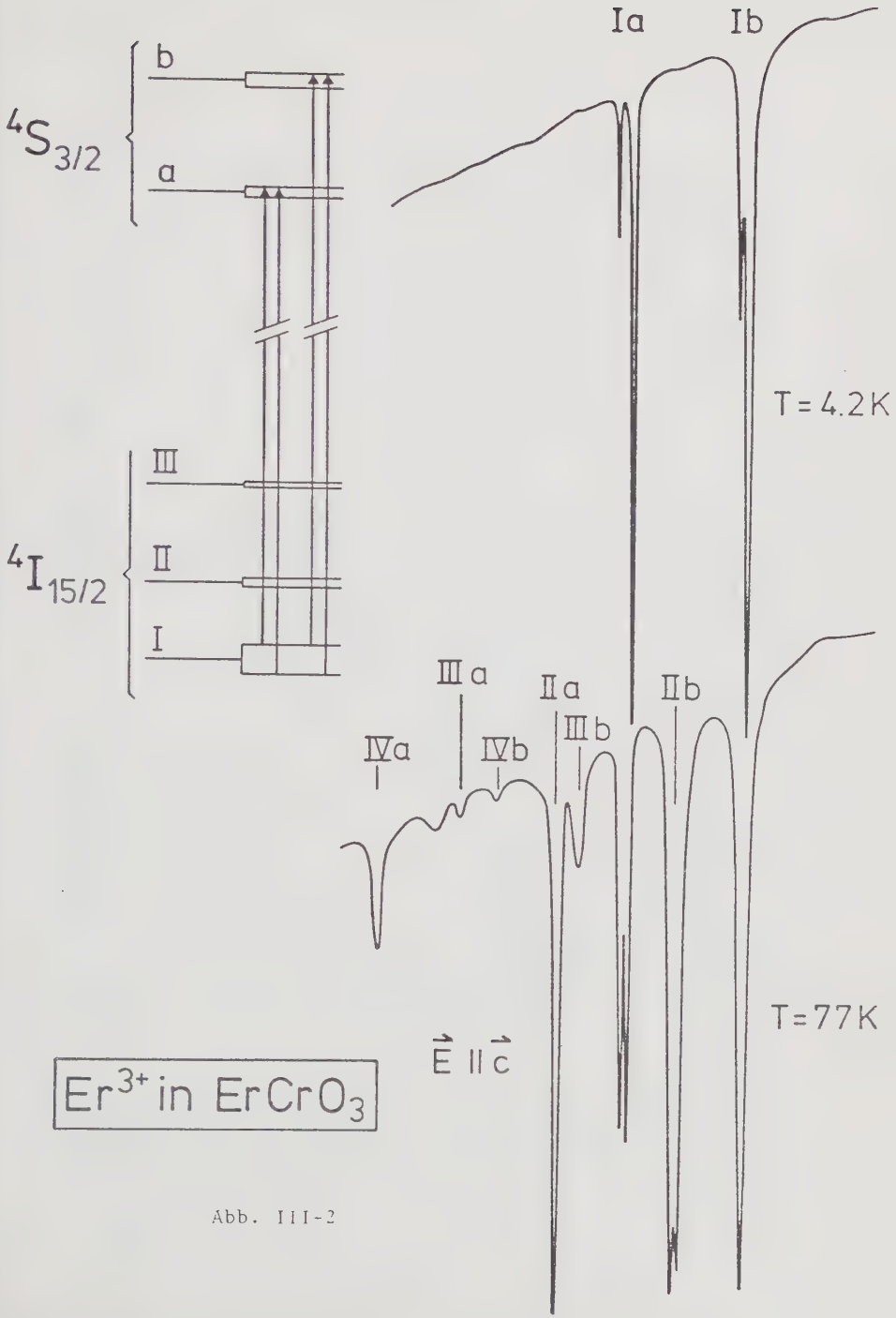

b
a
$^4S_{3/2}$
III
II
I
$^4I_{15/2}$
Ia
Ib
T = 4.2K
IVa
IIIa
IVb
IIa
IIIb
IIb
T = 77K
$\vec{E} \parallel \vec{c}$
Er^{3+} in $ErCrO_3$

Abb. III-2

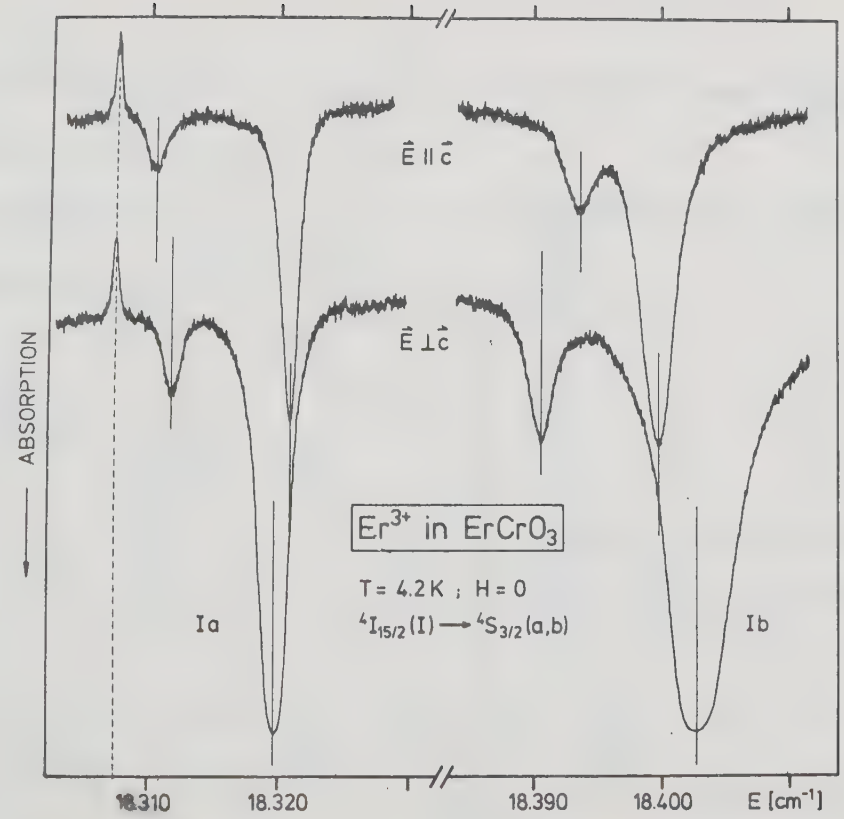

ABSORPTION
$\vec{E} \parallel \vec{c}$
$\vec{E} \perp \vec{c}$
Er^{3+} in $ErCrO_3$
T = 4.2 K ; H = 0
$^4I_{15/2}(I) \longrightarrow {}^4S_{3/2}(a,b)$
Ia
Ib
18.310
18.320
18.390
18.400
E [cm^{-1}]

Abb. III-3

Für ein 2-Dublett System mit den Energieniveaux (E_1, E_2) und (E_3, E_4) (Abbildung I-8), den Doublettaufspaltungen $|\Delta|$ bzw. $|\delta|$ und den g-Faktoren G bzw. g gilt für die Übergangsenergien

$$\text{(III-1)} \qquad \begin{cases} E_{41} = E_0 + \frac{1}{2}(|\Delta| + |\delta|) + (G+g)H \\ E_{32} = E_0 - \frac{1}{2}(|\Delta| + |\delta|) - (G+g)H \\ E_{31} = E_0 + \frac{1}{2}(|\Delta| - |\delta|) + (G-g)H \\ E_{42} = E_0 - \frac{1}{2}(|\Delta| - |\delta|) - (G-g)H \,. \end{cases}$$

E_0 ist die Differenzenergie der energetischen Schwerpunkte der beiden Doubletts. Die Nullfeld-Aufspaltungen und g-Faktoren sind durch folgende Linearkombinationen der Übergangsenergien bestimmt:

$$\text{(III-2)} \qquad \begin{cases} |\Delta| + 2GH = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2}(E_{41} - E_{32}) + \frac{1}{2}(E_{31} - E_{42})\right\} \\ |\delta| + 2gH = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2}(E_{41} - E_{32}) - \frac{1}{2}(E_{31} - E_{42})\right\} \,. \end{cases}$$

Im Spektrum sind unmittelbar die Übergänge 1→4 und 2→3 zu identifizieren, da die zugehörigen Übergangsenergien im Nullfeld die hoch- bzw. niederenergetischsten sind:

$$\text{(III-3)} \qquad \left.\begin{array}{l} E_{41}^{\circ} > (E_{31}^{\circ}, E_{42}^{\circ}) > E_{32}^{\circ} \\ \qquad E_{31}^{\circ} > E_{42}^{\circ} \quad \text{für } |\Delta| > |\delta| \\ \qquad E_{31}^{\circ} < E_{42}^{\circ} \quad \text{für } |\Delta| < |\delta| \end{array}\right\} H = 0 \,.$$

Ob der Fall $|\Delta|>|\delta|$ oder der Fall $|\Delta|<|\delta|$ vorliegt, kann nur durch die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Absorptionslinien entschieden werden, da sich die Besetzungszahlen n_1 und n_2 unterschiedlich mit der Temperatur ändern. Diese hat nur praktische

Bedeutung für die Übergänge vom Grundzustand, da die Besetzungszahldifferenz der angeregten Zustände bei Temperaturen, bei denen eben diese Zustände merklich besetzt sind, zu klein ist. Die Daten der höheren Kristallfeld-Komponenten II,III,IV usw. des Grundzustandsmultiplets können aus den Übergängen zu einem optischen Doublett, dessen Parameter $|\delta|$ und g aus der Analyse des Übergangs vom Grundzustands-Doublett bekannt sind, ermittelt werden:

$$\text{(II-4)} \qquad \begin{cases} E_{41} - (|\delta| + 2gH) = E_{31}\,, \\ E_{32} + (|\delta| + 2gH) = E_{42}\,. \end{cases}$$

Zusätzlich lassen sich noch die Darstellungen der Zustände relativ zu den Darstellungen des Grundzustands-Doubletts angeben, in dem die Polarisation parallel und senkrecht zur c-Achse der Übergänge beobachtet wird:

Im Fall I, daß die mittleren und die oberen Komponenten der beiden Doubletts jeweils die gleiche Darstellung haben, gilt:

$$\text{(III-5)} \qquad \begin{cases} \Delta E^{\circ}_{\parallel} := E^{\circ}_{41} - E^{\circ}_{32} > \Delta E^{\circ}_{\perp} := |E^{\circ}_{31} - E^{\circ}_{42}|\,, \\ \qquad\qquad E^{\circ}_{31} > E^{\circ}_{42} \text{ für } |\Delta| > |\delta|\,, \\ \qquad\qquad E^{\circ}_{31} < E^{\circ}_{42} \text{ für } |\Delta| < |\delta|\,. \end{cases}$$

Im Fall II, daß die unteren und die oberen Komponenten der beiden Doubletts jeweils ungleiche Darstellung haben, gilt:

$$\text{(III-6)} \qquad \begin{cases} \Delta E^{\circ}_{\perp} = E_{41} - E^{\circ}_{32} > \Delta E^{\circ}_{\parallel} := |E^{\circ}_{31} - E^{\circ}_{42}|\,, \\ \qquad\qquad E^{\circ}_{31} > E^{\circ}_{42} \text{ für } |\Delta| > |\delta|\,, \\ \qquad\qquad E^{\circ}_{31} < E^{\circ}_{42} \text{ für } |\Delta| < |\delta|\,. \end{cases}$$

3.2. Spektroskopie des $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (a,b)- Übergangs

3.2.1. Nullfeld-Messungen

In Tabelle III-1 sind die Energien der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge im paramagnetischen Bereich ($T = 14OK > T_N$), in dem die Doublett-Aufspaltung verschwindet, angegeben mit den daraus resultierenden Kristallfeldaufspaltungen für beide Zustände des freien Ions.

Die Aufspaltung des Grunddubletts wurde ermittelt aus den Messungen am $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{5/2}(a)$-Übergang. Abbildung III-4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linie Ia für die Polarisation $\vec{E} \parallel \vec{C}$. Die beobachtbare Aufspaltung ist im wesentlichen durch die Grundzustandaufspaltung gegeben (Abbildung III-3). Die Spektren im Bereich um die Reorientierungstemperatur $T_R = 9.4(\pm 0.5)K$ sind in Abbildung III-5 wiedergegeben: Eine deutliche Änderung der Aufspaltung ist zwischen 9.67K und 9.12K zu erkennen. Die ermittelten Aufspaltungen für die Polarisationen $\vec{E} \parallel \vec{C}$ und $\vec{E} \perp \vec{C}$ sind im Bereich von T = 4.2K bis T = 20K in Abbildung III-6 gezeigt. Die daraus entnommenen Aufspaltungen des Grunddubletts I und des angeregten Dubeltts a sind in den Abbildungen III-7 und III-8 wiedergegeben. In Abbildung III-7 stellen nur die unausgefüllten Kreise die Nullfeldmeßpunkte dar. Die schwarzen Kreise sind aus dem Zeemaneffekt $\vec{H} \parallel \vec{C}$ extrapolierte Meßpunkte für die Nullfeld-Aufspaltung in der Phase $\Gamma_4(F_z)$, deren Ermittelung in Kapitel III3.2.2. beschrieben wird. Die Grundzustandsaufspaltung ändert sich bei T_R diskontinuierlich - der Phasenübergang von $\Gamma_4(F_z)$ nach $\Gamma_1(O)$ mit sinkender Temperatur ist von 1. Art: Die scheinbare kontinuierliche Änderung im gestrichelten Bereich um T_R herum kann zwei Ursachen haben:

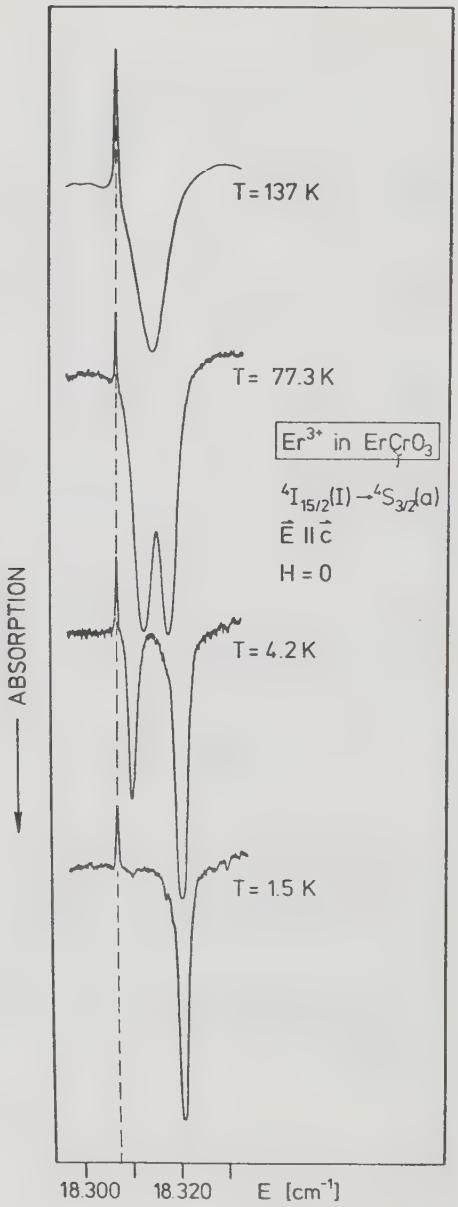

T = 137 K
T = 77.3 K
Er^{3+} in $ErCrO_3$
$^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$
$\vec{E} \parallel \vec{c}$
H = 0
T = 4.2 K
T = 1.5 K
ABSORPTION
18.300
18.320
E [cm^{-1}]

Abb. III-4

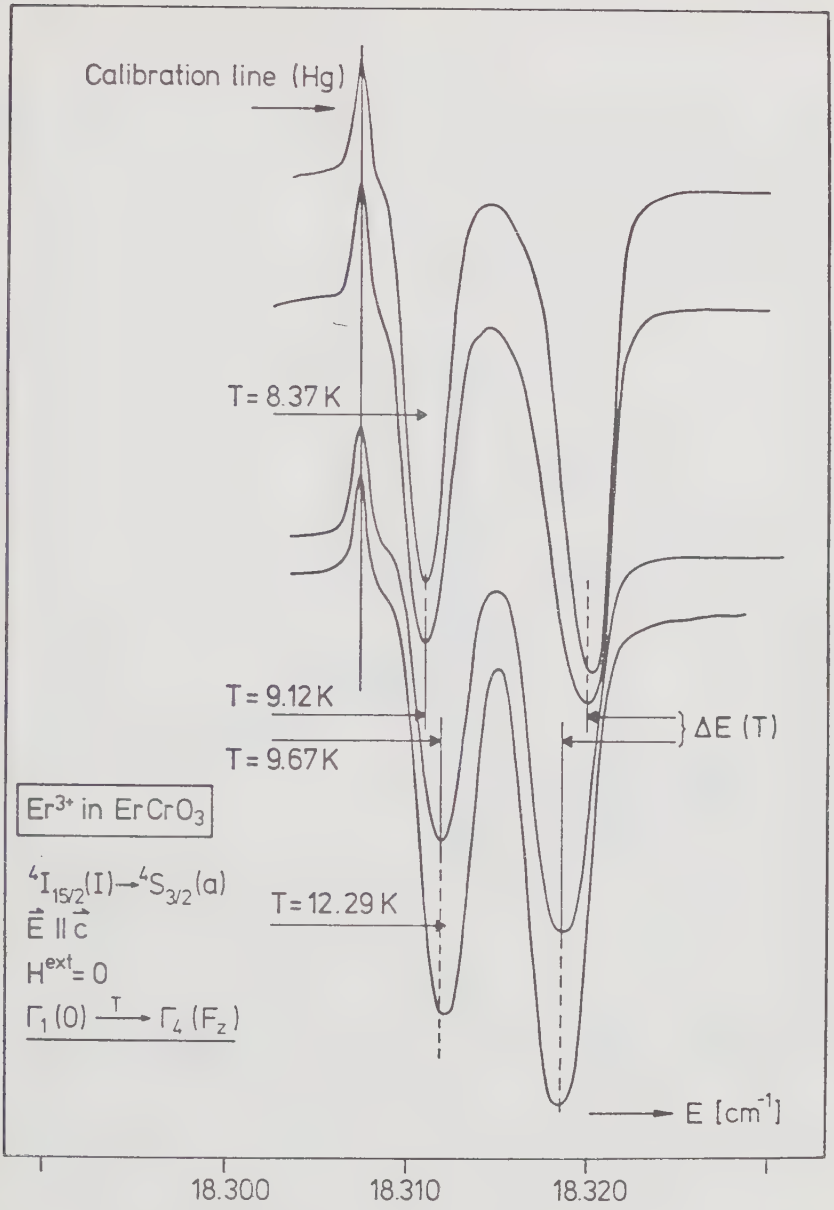

Calibration line (Hg)
T = 8.37 K
T = 9.12 K
T = 9.67 K
T = 12.29 K
ΔE (T)
Er3+ in ErCrO3
4I15/2(I) → 4S3/2(a)
E ∥ c
Hext = 0
Γ1(0) → Γ4(Fz)
E [cm-1]
18.300
18.310
18.320

Abb. III-5

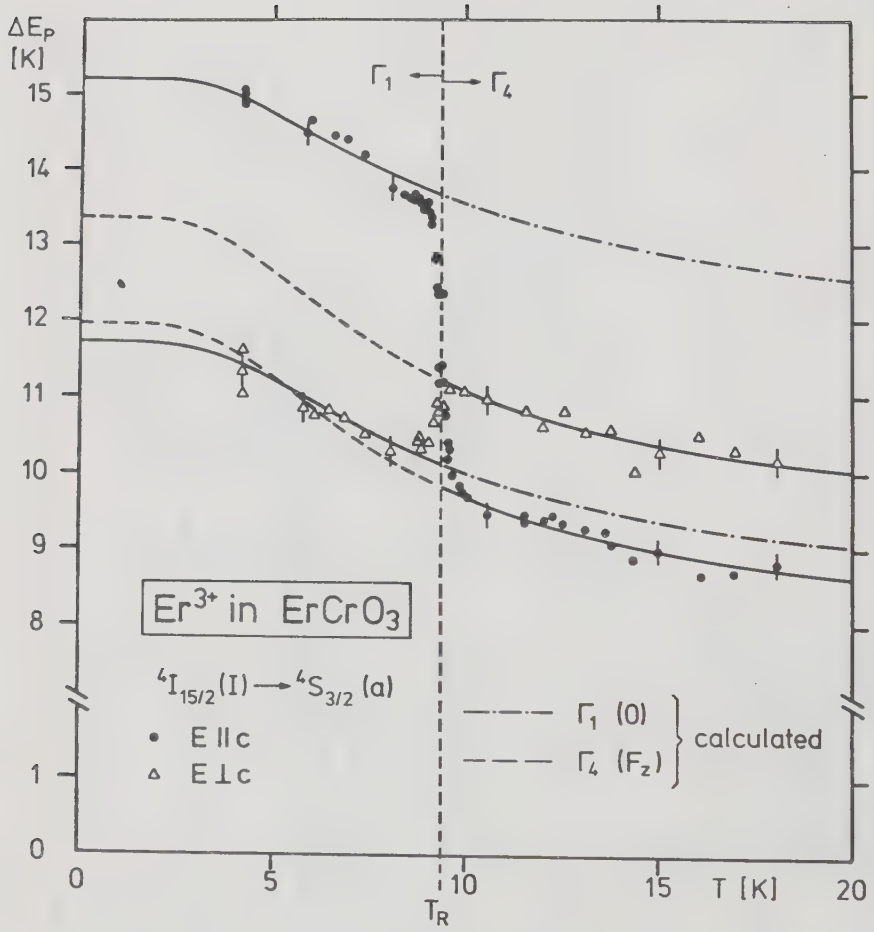

ΔE_P [K]
15
14
13
12
11
10
9
8
1
0
Γ1 ← → Γ4
Er3+ in ErCrO3
4I15/2(I) → 4S3/2 (a)
• E ∥ c
△ E ⊥ c
Γ1 (0)
Γ4 (Fz)
calculated
0
5
10
15
20
T [K]
T_R

Abb. III-6

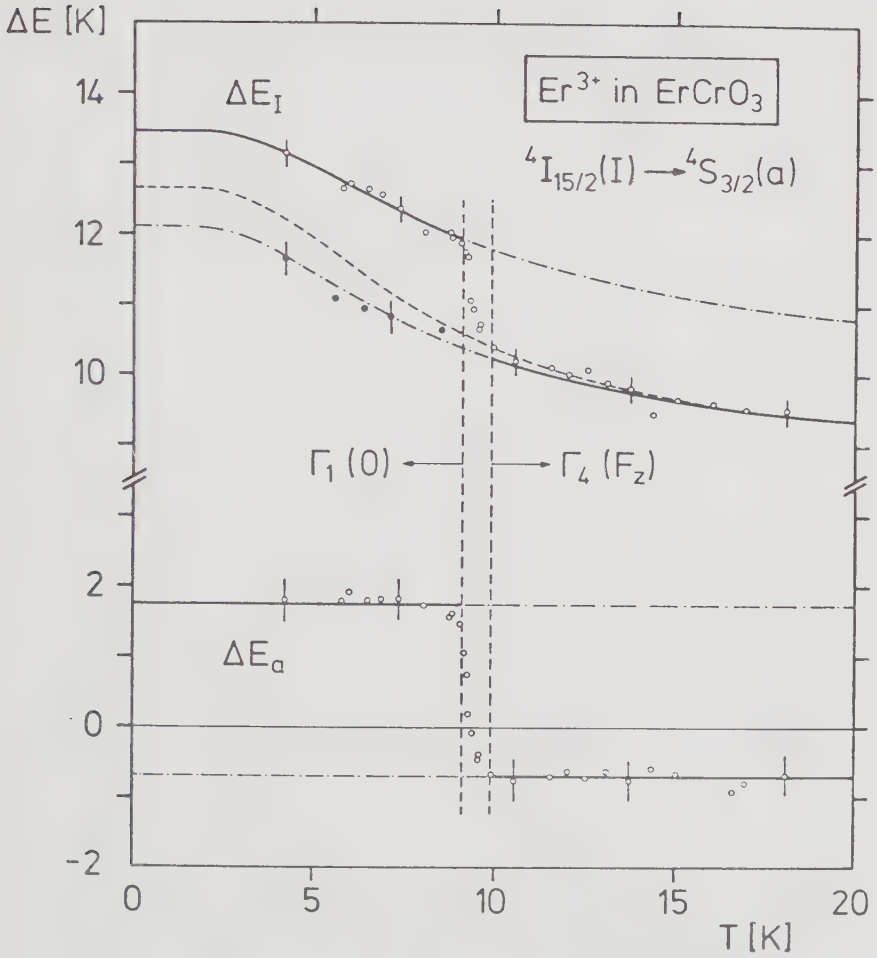

ΔE [K]
14
12
10
2
0
-2
ΔE_I
Er3+ in ErCrO3
4I15/2(I) → 4S3/2(a)
Γ1 (0)
Γ4 (Fz)
ΔEa
0
5
10
15
20
T [K]

Abb. III-7

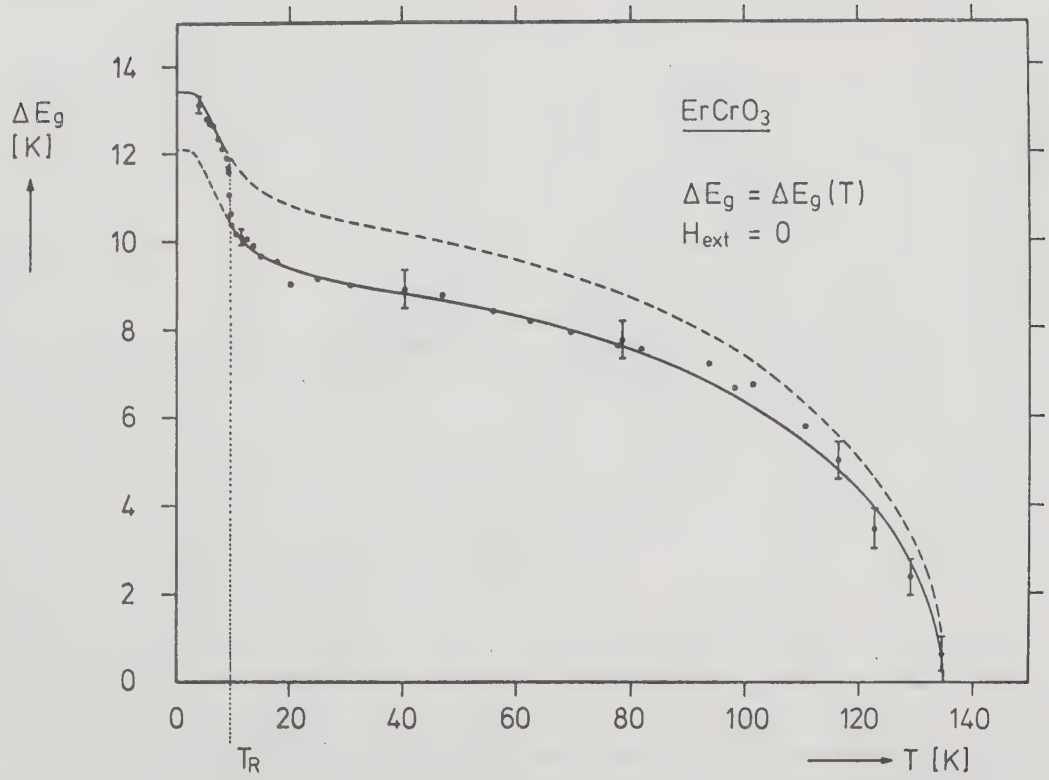

ΔEg
[K]
ErCrO3
ΔEg = ΔEg(T)
Hext = 0
14
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100
120
140
TR
T [K]

Abb. III-8

1. Aufgrund von Temperaturgradienten im Kristall sind einige Bereiche des Kristalls bereits in der Phase $\Gamma_1(O)$, die anderen Bereiche noch in der Phase $\Gamma_4(F_z)$. Bei der Messung wird eine Überlagerung der Spektren beobachtet, deren Linienlagen energetisch einem Mittelwert beider Phasen entsprechen.

2. Phasenübergänge 1. Art zeichnen sich durch einen Koexistenzbereich beider Phasen aus, der zu dem gleichen Effekt führt.

Ein weiterer bemerkenswerter Zug des Übergangs ist die Änderung des Vorzeichens der Aufspaltung der optischen Dubletts a.

3.2.2. Zeeman-Effekt (H ∥ C)

3.2.2.1 Zeeman-Effekt für $T > T_R$

Die Resultate der Zeemaneffekt-Messungen in der Phase $\Gamma_4(F_z)$ bei T = 77.3K sind in Tabelle III-2 zusammengefaßt. Die Übergangsenergien E_o sind Abstände der Schwerpunkte der Dubletts. Sie weichen zum Teil geringfügig von den Werten im paramagnetischen Bereich (Tabelle III-1) ab, was möglicherweise auf kleine Kristallfeldänderungen aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen ist. Die Daten der Tabelle III-2 sind alle an derselben Probe gewonnen worden.

3.2.2.2 Zeeman-Effekt H ∥ C für $T < T_R(O)$

Der Phasenübergang von der Konfiguration $\Gamma_1(O)$ in die Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$, der im Nullfeld durch Temperaturerhöhung bei der Temperatur $T = T_R(O)$ auftritt, kann bei Temperaturen unterhalb der Reorientierungstemperatur $T_R(O)$ auch von einem Magnetfeld

H ∥ C induziert werden. Ein typisches Meßergebnis des Zeemaneffektes H ∥ C zeigt Abbildung III-9 am Beispiel der Aufspaltungen der Linien des Überganges $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ bei T=4.2K: Eine drastische Änderung der Aufspaltungen in beiden Polarisationsrichtungen ist bei H ≃ 1kOe zu erkennen. Oberhalb dieses Reorientierungsfeldes H_c^R wird ein "normaler" Zeemaneffekt für Felder in Richtung des Erwartungswertes des magnetischen Momentes beobachtet. Das Geschehen um H_c^R herum verdeutlicht das in Abbildung III-10 gezeigte Absorptionsspektrum bei T=1.5K für die Polarisation $\vec{E} \parallel \vec{C}$; bei kleinen Feldern befindet sich die Probe noch in der Phase $\Gamma_1(0)$. Bei Feldern um H_c^R = 1.3 kOe sind beide Phasen existent. Die $\Gamma_1(0)$-Linie zeigt eine Aufspaltung entsprechend der Nichtäquivalenz der beiden Er^{3+}-Untergitterplätze bezüglich externer Magnetfelder H ∥ C ("Site-Splitting"), während eine solche Aufspaltung an der $\Gamma_4(F_z)$-Linie nicht zu beobachten ist. Mit zunehmendem Feld werden die $\Gamma_1(0)$-Linien schwächer und die $\Gamma_4(F_z)$-Linie stärker, bis schließlich allein die Γ_4 - Linie zu beobachten ist. In Abbildung III-9 ist das "Site-Splitting" eingezeichnet, obwohl es bei T=4.2K aufgrund der großen Linienbreite nicht beobachtet werden konnte.

Das Reorientierungsfeld H_c^R wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen T = 1.5K und $T_R(0)$ = 9.4K optisch gemessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Daten aus den Magnetisierungsmessungen von EIBSCHÜTZ et al.[33] und VEYRET et al.[35] in Abbildung III-11 dargestellt.

Durch Extrapolation der Meßpunkte des Zeemaneffektes H ∥ C der Phase $\Gamma_4(F_z)$ ($H > H_c^R$; Abb. III-9) auf H=0 lassen sich die Nullfeldaufspaltungen des Grunddubletts I und des angeregten Dubletts a in der Phase $\Gamma_4(F_z)$ für Temperaturen $T < T^R(0)$ bestimmen. Die so ermittelten Daten für $\Delta E_I(0)$ sind in Abbildung III-7 als schwarz ausgefüllte Kreise eingezeichnet.
Die Tabelle III-3 gibt die an zwei verschiedenen Proben gewonnenen Ergebnisse für die Übergangsenergien, die Dublett-Aufspaltungen und g_c-Faktoren bei T = 4.2K wieder.

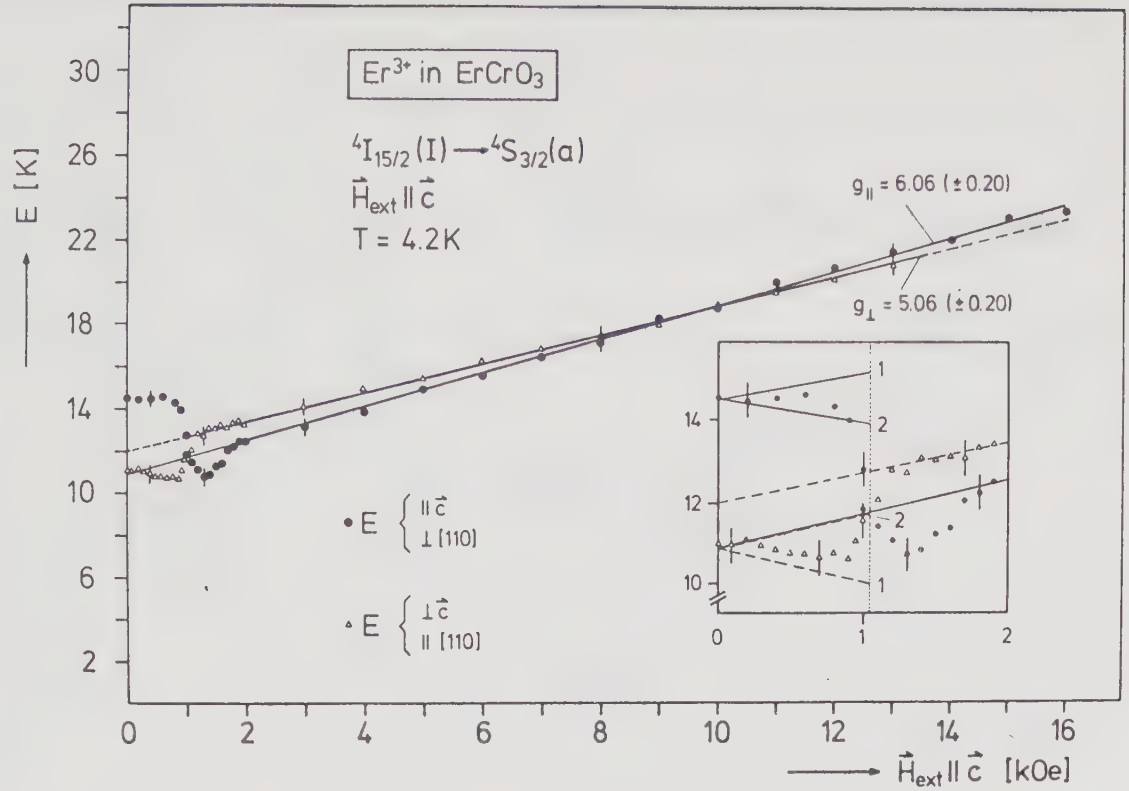

Er3+ in ErCrO3
4I15/2 (I) → 4S3/2 (α)
H⃗ext ∥ c⃗
T = 4.2K
g∥ = 6.06 (±0.20)
g⊥ = 5.06 (±0.20)
E [K]
H⃗ext ∥ c⃗ [kOe]
• E { ∥ c⃗ ; ⊥ [110] }
▵ E { ⊥ c⃗ ; ∥ [110] }
1
2

Abb. III-9

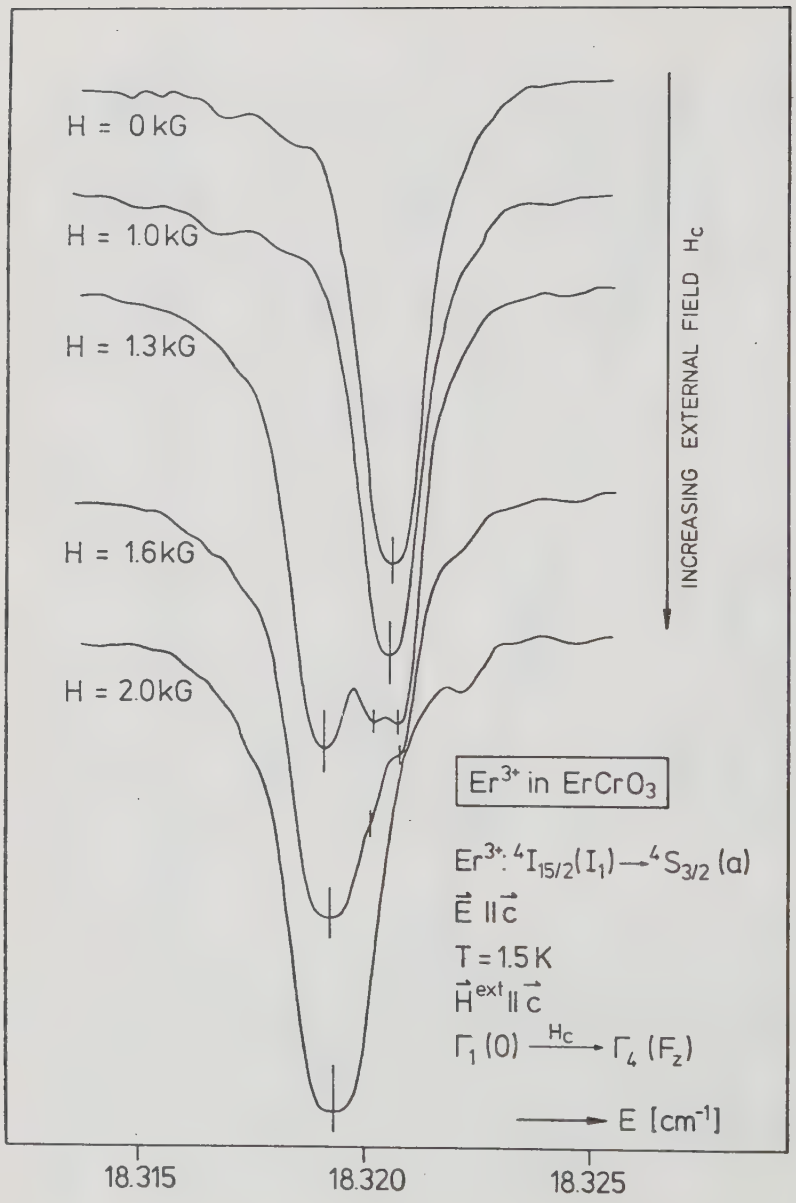

H = 0 kG
H = 1.0 kG
H = 1.3 kG
H = 1.6 kG
H = 2.0 kG
INCREASING EXTERNAL FIELD Hc
Er3+ in ErCrO3
Er3+: 4I15/2(I1) → 4S3/2 (a)
E ∥ c
T = 1.5 K
Hext ∥ c
Γ1 (0) —Hc→ Γ4 (Fz)
E [cm-1]
18.315
18.320
18.325

Abb. III-10

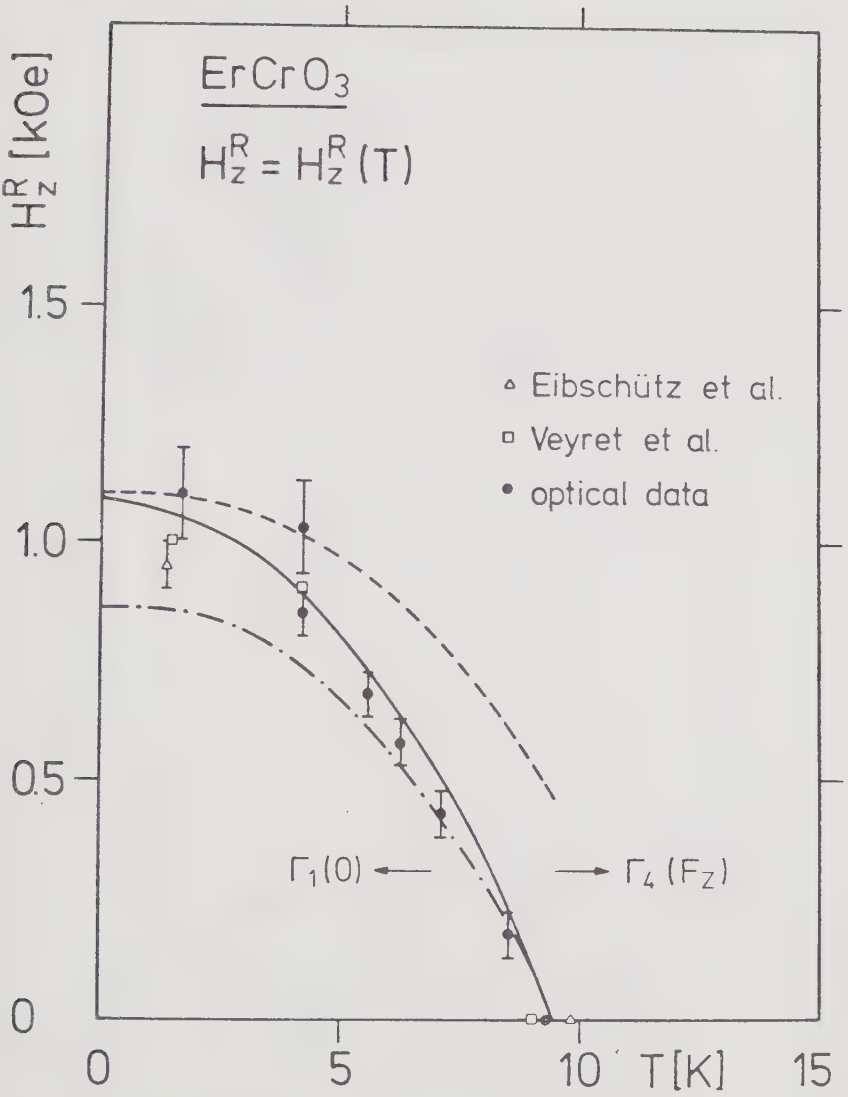

ErCrO3
H_z^R = H_z^R (T)
H_z^R [kOe]
1.5
1.0
0.5
0
0
5
10
15
T[K]
Eibschütz et al.
Veyret et al.
optical data
Γ1(0)
Γ4 (Fz)

Abb. III-11

3.2.3 Termschema für den Übergang $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$

Das sich aus den Nullfeld- und Zeemaneffekt-Messungen an den $^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a)$ - Übergängen ergebende Termschema ist zwecks Zusammenfassung in Abbildung III-12 dargestellt. Eingezeichnet sind auch die optischen E1-Übergänge mit ihren Polarisationen. Die Pfeile geben die Orientierung der magnetischen Momente der Er^{3+}-Ionen auf den Untergitterplätzen $1 \equiv (1,2)$ und $2 \equiv (3,4)$ wieder. In der Hochtemperatur- bzw. Hochfeldphase $\Gamma_4(F_z)$ ist das Molekularfeld im Grundzustands-Dublett I parallel, im angeregten Dublett a antiparallel zum externen Feld $H \parallel c$ gerichtet.

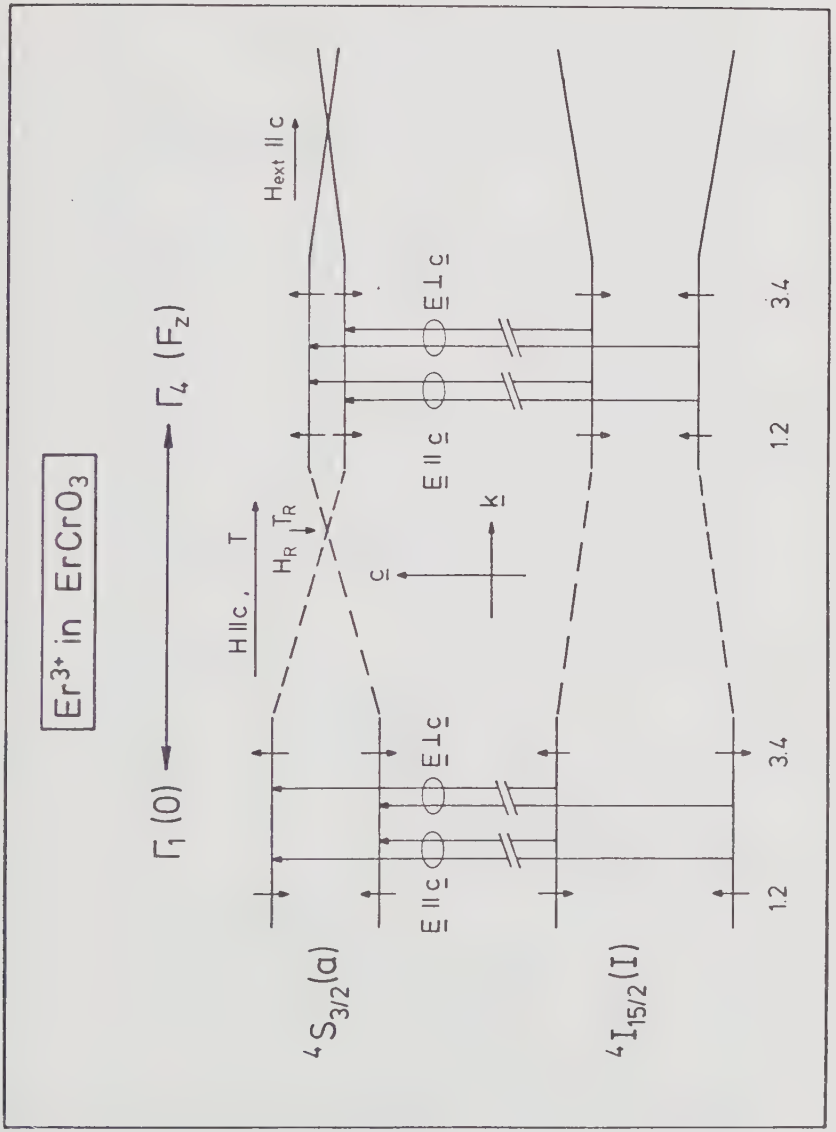

Er3+ in ErCrO3
Γ1 (0)
Γ4 (F2)
H ∥ c , T
HR TR
Hext ∥ c
E ⊥ c
E ∥ c
c
k
4S3/2(a)
4I15/2(I)
1.2
3.4
1.2
3.4

Abb. III-12

TABELLE III-1: Energien der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge und Kristallfeldenergien bei T = 140 K > T_N

Übergang	Übergangsenergien [cm^{-1}]	Kristallfeldenergien δ_{ba} [cm^{-1}]	Kristallfeldenergien δ_{1I} [cm^{-1}]
Ib	18.395,3(±0,1)	80,8(±0,2)	0
Ia	18.314,4(±0,2)		
IIb	18.349,5(±0,1)	80,9(±0,1)	45,8(±0,2)
IIa	18.268,6(±0,2)		
IIIb	18.281,4(±0,5)	79,8(±0,1)	113,4(±0,5)
IIIa	18.201,6(±0,5)		
IVb	18.225,2(±0,1)	80,9(±0,3)	170,1(±0,3)
IVa	18.144,3(±0,3)		
Vb	18.184,1(±0,2)	-	211,2(±0,3)
Va	-		
		80,6(±0,4)	

TABELLE III-2: Energien der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge,
Nullfeldaufspaltungen Δ_o und g_c-Faktoren der Dubletts bei T = 77.3 K.

Übergang	E_o [cm^{-1}]	Grundzustand		Angeregter Zustand		$\Delta E_\parallel > \Delta E_\perp$
		$\lvert\Delta_o\rvert$ [cm^{-1}]	g_c [μ_B]	$\lvert\Delta_o\rvert$ [cm^{-1}]	g_c [μ_B]	
Ia	18,315.0(±.1) (+.5 u_BH)	5.35(±.10)	5.40(±.15)	.40(±.10)	- .34(±.15)	-
Ib	18,395.9(±.2) (+.5 u_BH)	5.20(±.20)	5.34(±.15)	3.70(±.20)	-1.25(±.15)	-
IIa	18,268.8(±.1)	.42(±.20)	1.56(±.20)			+
IIb	18,349.9(±.1)	.33(±.20)	1.24(±.20)			+
IIIa	18,201.1(±.2)					
IIIb	18,282.7(±.2)					
IVa	18,144.4(±.3)					
IVb	18,225.9(±.3)					
Va						
Vb	18,185.4(±.3)					

TABELLE III-3: Energien der $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-Übergänge,

Nullfeldaufspaltungen Δ und g_c-Faktoren der Dubletts bei T = 4.2 K.

Probe 2		E_o [cm^{-1}]	Δ_I [cm^{-1}]	g_{cI} [μ_B]	Δ_a bzw. Δ_b [cm^{-1}]	g_{ca} bzw. g_{cb} [cm^{-1}]
Ia	$\Gamma_1(0)$	18,315.5(±.2)	9.00(±.20)		1.42(±.20)	
	$\Gamma_4(F_z)$	18,315.2(±.2) (+.27 $\mu_B \cdot H$)	7.61(±.20)	6.06(±.20)	.47(±.20)	- .16(±.10)
Ib	$\Gamma_1(0)$	18,396.5(±.2)	9.02(±.20)		3.16(±.20)	
	$\Gamma_4(F_z)$	18,396.3(±.2) (+.44 $\mu_B \cdot H$)	7.67(±.20)	5.92(±.20)	3.15(±.20)	-1.0 (±.2)
Mittelwert			7.64(±.20)	6.00(±.20)		
Probe 1						
Ia	$\Gamma_1(0)$	18,315.8(±.2)	8.84(±.20)		1.2 (±.2)	
	$\Gamma_4(F_z)$	18,315.1(±.15) (+.20 $\mu_B \cdot H$)	7.95(±.15)	5.60(±.10)	.43(±.15)	- .50(±.20)

4. Theorie der Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$ und des Phasenübergangs $\Gamma_4(F_z) \rightarrow \Gamma_1(0)$

4.1 Modell

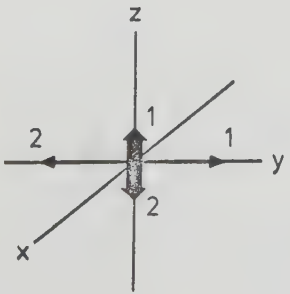
In der Abbildung III-13 ist das klassische Modell der $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$-Spinrotation anschaulich dargestellt. Die antiferromagnetische Achse des Cr-Systems liegt in der xy(ab)-Ebene unter dem Rotationswinkel Θ zur x(a)-Achse. Die Cr^{3+}-Momente sind gegen die antiferromagnetische Achse in z(c)-Richtung verkantet, Φ ist der Verkantungswinkel. Die magnetischen Momente der RE^{3+}-Ionen auf den Untergitterplätzen 1 und 2 sind parallel bzw. antiparallel zur z(c)-Achse orientiert. Der Betrag des Molekularfeldes, denen sie ausgesetzt sind, und damit der Betrag des Erwartungswertes ihres magnetischen Momentes ist für Rotationswinkel $0 < \Theta < \pi/2$ nicht gleich.

4.2. Freie Energie, Grunddublettaufspaltungen und Untergittermagnetisierungen

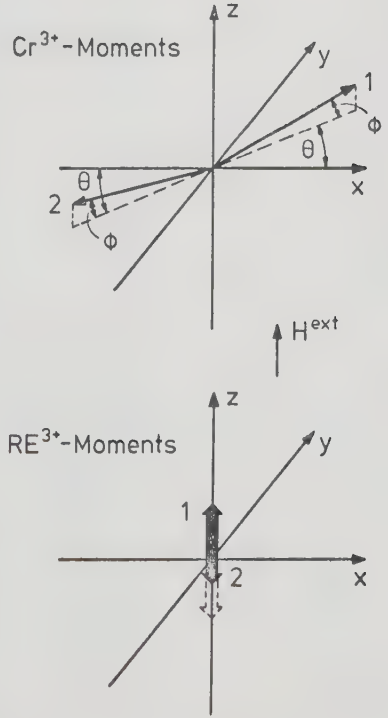
Drückt man die Cr^{3+}-Momente mit dem Betrag S_0 durch die Winkel Θ und ϕ aus, setzt die gewonnenen Ausdrücke in den Hamiltonian IB4.5 des Cr^{3+}-Systems ein und entwickelt unter Berücksichtigung der Kleinheit von $\phi (\phi \ll 1)$ nur bis zu Termen 2. Ordnung, so lautet die Freie Energie in Abhängigkeit von Θ und ϕ

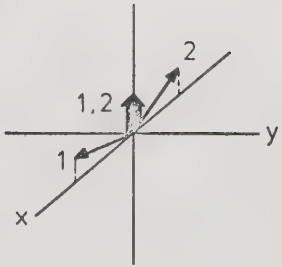
$$
\text{(III-7)} \qquad \left\{ \begin{aligned} F^{Cr} = {} & (J - I) S_0^2 + I \phi^2 S_0^2 \\ & - D_y' \phi \cos\Theta \cdot S_0^2 \\ & + (K_{xx}'' \cos^2\Theta + K_{yy}'' \sin^2\Theta) S_0^2 \\ & - g \mu_B \phi H_z \cdot S_0 \end{aligned} \right.
$$

$\Gamma_1\,(0) \longrightarrow \Gamma_4\,(F_z)$ Spin Rotation ($ErCrO_3$)



$\Gamma_1\,(0)$





$\Gamma_4\,(F_z)$

Abb. III-13

mit
$$\begin{cases} D_y' = 2D_y + K_{zz} + A_{zz} \\ K_{xx}'' = K_{xx} + A_{xx} - B_{xx} \\ K_{yy}'' = K_{yy} + A_{yy} - B_{yy} \end{cases}$$

Dabei wurden in allen nicht isotrop-symmetrischen Wechselwirkungen wegen ihrer Kleinheit gegen die isotrop-symmetrische Wechselwirkung nur lineare Terme in ϕ berücksichtigt.
Mit Hilfe der Definition von Feldern H und Energien E

(III-8)
$$\begin{cases} E_E = H_E \cdot g\mu_B S_0 \; ; \; H_E = (I/g\mu_B)\cdot S_0 \\ E_D = H_D \cdot g\mu_B S_0 \; ; \; H_D = (D_y'/g\mu_B)\cdot S_0 \\ E_{Ai} = H_{Ai} \cdot g\mu_B S_0 \; ; \; H_{Ai} = (K_{ii}''/g\mu_B)\cdot S_0 \end{cases}$$

läßt sich der winkelabhängige Anteil der Freien Energie des Cr-Systems schließlich schreiben als

(III-9)
$$\begin{cases} F^{Cr} = H_E (g\mu_B S_0)\Phi^2 - H_D (g\mu_B S_0)\phi + \Delta E_A \sin^2\vartheta \\ \qquad - (g\mu_B S_0) H_z \\ \Delta E_A = E_{Ay} - E_{Ax} . \end{cases}$$

Als Hamiltonian der Cr-RE- und der RE-RE-Wechselwirkung wird angesetzt

(III-10)
$$\begin{cases} \mathcal{H}^{RE} := \mathcal{H}^{RE\text{-}Cr} + \mathcal{H}^{RE\text{-}RE} + \mathcal{H}^{RE}_{ZEEMAN} \\ \quad = -H_1^{Cr}\sum_i \hat{\mu}_{1_i z} - H_2^{Cr}\sum_i \hat{\mu}_{2_i z} - \sum_{i,j} R_{ij}\hat{\mu}_{1z}\hat{\mu}_{2z} - H\sum_i \hat{\mu}_{i z} \end{cases}$$

H_1^{Cr} und H_2^{Cr} sind die in die z(c)-Richtung zeigenden Molekularfelder der Cr-RE-Wechselwirkung. Die Wechselwirkung der RE-Ionen untereinander ist die eines reinen Ising-Magneten.
Bei der Berechnung der Freien Energie wird wieder nach dem in IB5 geschilderten störungstheoretischen Verfahren[47] auf der Basis der Molekularfeld-Approximation vorgegangen. Für den Fall des reinen Ising-Magneten ($H_1^{Cr} = H_2^{Cr} = 0$) sind die Ergebnisse bei BIDAUX[59] nachzulesen. Sie sind auf den Fall der Existenz von "externen" Molekularfeldern H_1^{Cr} und H_2^{Cr} leicht übertragbar. Der Hamiltonian wird zerlegt in einen ungestörten Anteil H_0 und einen Stör-Hamiltonian $\mathcal{H}' = \mathcal{H}-\mathcal{H}_0$

(III-11)
$$\mathcal{H}_0 = \frac{N}{2}\left(-H_1\hat{\mu}_{1z} - H_2\hat{\mu}_{2z}\right).$$

Die effektiven Felder H_1 und H_2 werden bestimmt als diejenigen Felder, für die die Freie Energie minimal ist:

(III-12)
$$\begin{cases} F^{RE} = F^{RE}(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H}' \rangle_0 \\ \dfrac{\partial F^{RE}}{\partial H_1} = \dfrac{\partial F^{RE}}{\partial H_2} = 0 \end{cases}$$

Das Ergebnis lautet dann für die freie Energie:

(III-15)
$$\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$$

für die Seiten-Ord-Momente m_{1z} und m_{2z}

(III-16)
$$\left\{ \begin{array}{l} m_{1z} = \langle \mu_{1z} \rangle = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta \mu_z}{2} \right) \\ m_{2z} = \langle \mu_{2z} \rangle = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta \mu_z}{2} \right) \end{array} \right.$$

und für die effektiven Felder H_1 und H_2

(III-17)
$$\left\{ \begin{array}{l} H_1 = H_1^{ex} + H + \left(2 j_1 m_{1z} + 2 l m_{2z} \right) \\ H_2 = H_2^{ex} + H + \left(2 j_2 m_{2z} + 2 l m_{1z} \right) . \end{array} \right.$$

Die Wechselwirkungskonstanten j und l sind die Summationen von J_{ij} über die nächsten Nachbarn auf dem gleichen bzw. auf dem anderen Untergitter.
Die Molekularfelder H_1 und H_2 der Cr-2E-Wechselwirkung sind gegeben durch

(III-18)
$$\left\{ \begin{array}{l} H_1^{ex} = H_{ex}^{\parallel} \cos\varphi - H_{ex}^{\perp} \sin\varphi \\ H_2^{ex} = H_{ex}^{\parallel} \cos\varphi + H_{ex}^{\perp} \sin\varphi . \end{array} \right.$$

Die Felder H_M^4 und H_M^1 in den Phasen Γ_4 bzw. Γ_1 sind der Tabelle I-7 zu entnehmen:

Beide setzen sich aus isotrop-symmetrischen und antisymmetrisch-symmetrischen Anteilen zusammen, wobei die isotrop-symmetrische Wechselwirkung nur in Kombination mit dem Sinus des Verkantungswinkels ϕ , die antisymmetrisch-symmetrischen Wechselwirkungen dagegen nur in Kombination mit dem Cosinus von ϕ auftreten. Wegen der Kleinheit von ϕ läßt sich also schreiben

(III-17)
$$\begin{cases} H_{M1}^4 = H_{M2}^4 = H_{IS}^4 \phi + H_{AS}^4 \\ H_{M1}^1 = H_{IS}^1 \phi + H_{AS}^1 \\ H_{M2}^1 = H_{IS}^1 \phi - H_{AS}^1 . \end{cases}$$

Aus der (notwendigen) Minimum-Bedingung der Freien Energie bezüglich ϕ

(III-18)
$$F_\phi = F_\phi^{Cr} + F_\phi^{RE} = 0$$

erhält man mit den Gleichungen (III-9) und (III-13,14,15) für den "minimalen" Verkantungswinkel $\phi(\Theta)$ die implizite Gleichung

(III-19)
$$\begin{cases} \phi = \dfrac{\chi_\perp}{(g/\mu_B S)}(H_D + H) - \dfrac{\chi_\perp}{(g/\mu_B S)^2} F_\phi^{RE}(\phi, S) \\ \chi_\perp = \dfrac{(g\mu_B S)}{\sum H_E} \\ F_\phi^{RE} = -\left(H_{IS}^4 \cos\Theta + H_{IS}^1 \sin\Theta \right) \cdot m_z \\ m_z = \frac{1}{2}\left(m_{1z} + m_{2z} \right). \end{cases}$$

Die bezüglich ϕ minimale Freie Energie lautet damit

(III-20)
$$\begin{cases} \tilde{F} = -\frac{1}{2}\chi_\perp (H_D \cos\Theta + H)^2 + \Delta E_A \sin^2\Theta \\ \qquad + \frac{1}{2}\chi_\perp \left[F_\phi^{RE} / (g/\mu_B S) \right]^2 + F^{RE} . \end{cases}$$

4.3. Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_1(0)$

4.3.1 Dublettaufspaltung für die Phase $\Gamma_4(F_z)$

In der magnetischen Phase $\Gamma_4(F_z)$ sind die beiden Selten-Erd-Untergitter sowohl im Nullfeld als auch im externen Magnetfeld $H \parallel c$ äquivalent

(III-21) $\Gamma_4(F_z)$:
$$\begin{cases} m_{1z} = m_{2z} = g_z/2 \cdot \mathrm{th}\left(\frac{g_z H_1}{2T}\right) =: m_z \\ H_1 = H_2 = H_M^4 + H + 2(j+\ell)\, m_z \,. \end{cases}$$

Damit ist der minimale Verkantungswinkel ϕ_4 und die Aufspaltung der Kramers-Doubletts ΔE_4 gegeben durch

(III-22)
$$\begin{cases} \phi_4 = \phi_{40} + \frac{g\mu_B S}{2E_E} H + \frac{1}{2E_E} H_{IS}^4\, m_z \\ \phi_{40} = E_D/2E_E \end{cases}$$

bzw.

(III-23)
$$\begin{cases} \Delta E_4(H,T) = \Delta E_4'(H,T) + g_{\perp z}'(T) \cdot H \\ \Delta E_4'(H,T) = \Delta E_{40}(T) + \left[\frac{1}{2E_E}\left(H_{IS}^4\right)^2 + 2(j+\ell)\frac{2}{z} m_z(H,T)\right. \\ \Delta E_{40}(T) = g_{\perp z}\left(H_{IS}^4 \cdot \phi_{40} + H_{AS}^4\right) \\ g_{\perp z}'(T) = g_{\perp z}\left(1 + \frac{1}{2E_E} 2\mu_z S \cdot H_{IS}^4\right) \,. \end{cases}$$

Die Aufspaltung der Kramers-Doubletts setzt sich in komplizierter Weise aus drei Termen zusammen: Einem Zeeman-Term $g_{\perp}'(T)\cdot H$, wobei die Temperaturabhängigkeit des g-Faktors in der linearen Abhängigkeit des Verkantungswinkels ϕ vom externen Feld H und der dadurch bedingten linearen Zunahme des effektiven isotropsymmetrischen Molekularfeld ihre Ursache hat. Einem weiteren temperatur- und magnetfeldabhängigen Term, der linear in der Magnetisierung $m_z(H,T)$ der Selten-Erd-Ionen ist und die Sel-

ten-Erd - Selten-Erd-Wechselwirkung und den Anteil der Selten-Erd - Chrom - Wechselwirkung wiedergibt, der die Abhängigkeit des Verkantungswinkels von eben dieser Wechselwirkung verursacht. Der dritte Term $\Delta E_{4_0}(T)$ ist nur temperaturabhängig und enthält den antisymmetrisch-symmetrischen und den isotrop-symmetrischen Anteil, der herrührt von dem nur durch die Wechselwirkungen innerhalb des Cr-Systems verursachten Verkantungswinkels ϕ_{4_0}.
Für die Nullfeld-Aufspaltung gilt somit

(III-24) $$\Delta E_4(0,T) = \Delta E_{40}(T) + \left[\frac{1}{2E_E}\left(H^4_{IS}\right)^2 + 2(j+\ell)\right]\frac{g_{\zeta z}^2}{2}\cdot H_z\left(\frac{\Delta E_4(0T)}{2T}\right).$$

Bezüglich der Feldabhängigkeit lassen sich noch Näherungsformeln für den Tieftemperatur- und den Hochtemperatur-Bereich angeben. Bei tiefen Temperaturen sind die RE-Magnetisierungen in der Sättigung, so daß sich schreiben läßt:

(III-25) $$\begin{cases} \Delta E_4^{TT}(H,T) = \Delta E_{40}(T) + \left[\frac{1}{2E_{E0}}\left(H^4_{IS}(0)\right)^2 + 2(j+\ell)\right]\frac{g_{\zeta z}^2}{2} - g'^{TT}_{\zeta z}\cdot H \\ g'^{TT}_{\zeta z} = g_{\zeta z}\left(1 + \frac{1}{2E_{E0}}\, g_j \mu_B S_0 \cdot H^4_{IS}(0)\right), \end{cases}$$

mit dem Sättigungs-Molekularfeld (T=0) $H^4_{IS}(0)$.
Im Hochtemperatur-Bereich kann die Magnetisierung der Selten-Erd-Ionen vernachlässigt werden:

(III-26) $$\begin{cases} \Delta E_4^{HT}(H,T) = \Delta E_{40}(T) + g'^{HT}_{\zeta z}\cdot H \\ g'^{HT}_{\zeta z} = g_{\zeta z}\left(1 + \frac{1}{2E_{E0}}\, g_j \mu_B S_0 \cdot H^4_{IS}(0)\cdot B^2_{3/2}(T)\right). \end{cases}$$

Die Differenz der effektiven g-Faktoren im Tief- und Hochtemperaturbereich ist in dieser Näherung gegeben durch

(III-27) $$g'^{TT}_{\zeta z} - g'^{HT}_{\zeta z} = \frac{1}{2E_{E0}}\, g_j \mu_B S_0 \cdot H^4_{IS}(0)\left[1 - B^2_{3/2}(T)\right]\cdot g_{\zeta z}.$$

4.3.2 Dublettaufspaltungen für die Phase $\Gamma_1(0)$

In der magnetischen Phase $\Gamma_1(0)$ sind die beiden Selten-Erd-Untergitter nicht äquivalent. Im Nullfeld sind die Magnetisierungen entgegengesetzt gleich,und der Verkantungswinkel ϕ ist gleich Null, so daß für die Nullfeld-Aufspaltungen und -Magnetisierungen gilt

(III-28)
$$\begin{cases} \Delta E_1^1(0,T) = -\Delta E_1^2(0,T) = \Delta E_{10}^1(T) + 2\left(\frac{1}{r}-\ell\right) g_{rz}\cdot m_{1z}(0,T) \\ \Delta E_{10}^1(T) = g_{rz}\cdot H_{AS}^1 \\ m_{1z} = -m_{2z} = g_{rz}/2 \cdot th\left(\frac{\Delta E_1^1(0,T)}{2T}\right) \end{cases}$$

Im Tieftemperaturbereich ($T\to 0$) nehmen die Untergittermagnetisierungen auch für endliche externe Felder ihre Sättigungswerte an

(III-29)
$$\begin{cases} m_{1z}^{TT}(H,0) = -m_{2z}^{TT}(H,0) = g_z/2 \\ m_z := \frac{1}{2}\left(m_{1z}+m_{2z}\right) = 0 \end{cases},$$

so daß der Verkantungswinkel und die Doublett-Aufspaltungen näherungsweise bestimmt sind durch

(III-30)
$$\phi_1(H,T) = \frac{1}{2E_{E0}}\, g_r\mu_B S_0 \cdot H$$

bzw.

(III-31)
$$\begin{cases} \Delta E_1^1(H,0) = \Delta E_1^1(0) + g_{rz}'(0)\cdot H \\ \Delta E_1^2(H,0) = -\Delta E_1^1(0) - g_{rz}'(0)\cdot H \\ \Delta E_1^1(0) = g_{rz}\left[H_{AS}^1 + \left(\frac{1}{r}-\ell\right) z_{rz}\right] \\ g_{rz}'(0) = g_{rz}\left(1+\frac{1}{2E_{E0}}\, g_r\mu_B S_0\cdot H_{IS}^1\right). \end{cases}$$

4.3.3 Experimentelle Ergebnisse und Folgerungen

Abbildung III-14 zeigt die gemessenen Werte der Grunddublett-Aufspaltung ΔE_g als Funktion der reduzierten Er^{3+}-Untergittermagnetisierung $\tanh(\Delta E_g/2T)$ entsprechend den Gleichungen III-24 und III-29. Wie in Abbildung III-7 entsprechen die offenen Kreise den Nullfeld-Meßpunkten, während die schwarz ausgefüllten Kreise die aus dem Zeemaneffekt oberhalb des kritischen Feldes $H_c^R(T)$ extrapolierten Nullfeldaufspaltungen in der Phase $\Gamma_4(F_z)$ für Temperaturen $T < T^R(0)$ sind. Der Verlauf von $\Delta Eg(T)$ ist in guter Näherung linear - abgebildet sind nur Meßpunkte für $T \leq 20K$. Die Ergebnisse des linearen Fits gibt die Tabelle III-4A wieder. Zusätzlich ist in Tabelle III-4A das Resultat des Hochtemperaturfits gemäß Gleichung III-26 angegeben. Die Beiträge der Dipol-Dipolwechselwirkung zur Gesamtaufspaltung wurden ebenfalls berechnet. Berücksichtigt wurden dabei nur die nächsten Cr^{3+}- und die nächsten und übernächsten Er^{3+}-Nachbarn, da WIEDEMANN[73] und FAULHABER[42] für den $ErFeO_3$ gezeigt haben, daß die weiteren Nachbarn weniger als zusätzlich 10% der gesamten Dipolwechselwirkung beitragen. Die bei den Temperaturen T=77.3K, 4.2K und 1.8K gemessenen g_c-Faktoren des Grunddubletts sind noch einmal in der Tabelle III-5 zusammengefaßt. Der Wert bei T=1.8K wurde allein aus Übergängen von der untersten Komponente des Grundzustandes gewonnen und kann deshalb noch eine Schwerpunktverschiebung enthalten. Er wird deshalb nicht berücksichtigt. Die Differenz zwischen den g_c-Faktoren für T=4.2K und T=77.3K von $\Delta g_c = 0.5(\pm 0.75)\,\mu_B$ ist mit einem zu großen Fehler behaftet, um daraus die Größe der isotrop-symmetrischen Cr-Er-Wechselwirkungsenergie abzuschätzen. Unter der Annahme, daß diese Wechselwirkungsenergie vernachlässigbar ist, ergeben sich die in den Tabellen III-4B und III-4C zusammengefaßten Wechselwirkungsbeiträge zur Grunddublett-Aufspaltung. (Die Indizes E und D beziehen sich auf die Austausch- bzw. Dipol-Wechselwirkungsbeiträge). Die gute Übereinstimmung der Folgerungen aus dieser Annahme mit den experimentellen Ergebnissen für die Phasengrenze $H_c^R(T)$, der Magnetisierung M_c und der spezifischen Wärme C_p, die im folgenden diskutiert werden, stützen das Modell des antisymmetrischen Austausches.

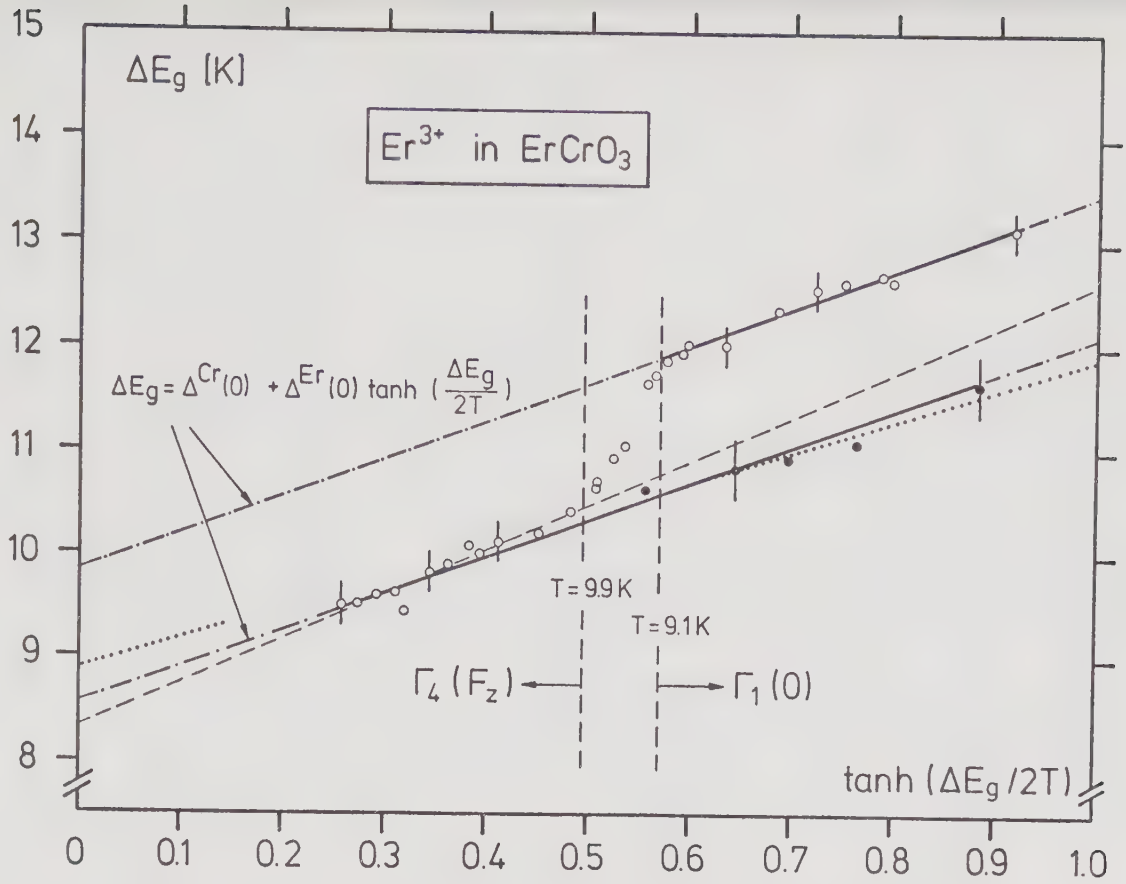

ΔEg [K]
Er3+ in ErCrO3
ΔEg = Δ^Cr(0) + Δ^Er(0) tanh (ΔEg / 2T)
T = 9.9K
T = 9.1K
Γ4 (Fz)
Γ1 (0)
tanh (ΔEg /2T)
15
14
13
12
11
10
9
8
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0

Abb. III-14

TABELLE III-4A: Er^{3+} in $ErCrO_3$: Ground Doublet Splitting

	Experimental		Dipolar Contributions	
	$\Delta E_g = A + B \tanh(\Delta E_g/2T)$ ($T \leq 20$ K)			
	A [K]	B [K]	A^D(Cr) [K]	B^D(Er) [K]
$\Gamma_4(F_z)$	8,54(±0,15)	3,57(±0,33)	+0,36	-0,02
$\Gamma_1(0)$	9,85(±0,25)	3,62(±0,34)	+1,53	+3,19
	$\Delta E_g = A\, B_{3/2}(T)$ ($T > 50$ K)			
	A [K]			
$\Gamma_4(F_z)$	8,95(±0,25)			

TABELLE III-4B: Er^{3+} in $ErCrO_3$;
Er^{3+}-Er^{3+}-Interaction Energies in the Ground Doublet

$j\, g_z^2$ [K]	$j^E g_z^2$ [K]	$j^D g_z^2$ [K]	$1\, g_z^2$ [K]	$1^E g_z^2$ [K]	$1^D g_z^2$ [K]
3,6	2,0	1,6	0	1,6	-1,6

TABELLE III-4C: Er^{3+} in $ErCrO_3$;
Er^{3+}-Cr^{3+}-Interaction Energies in the Ground Doublet

	A [K]	A^{AS} [K]	A^{IS} [K]	A^D [K]
$\Gamma_4(F_z)$	8,54	8,18 (8,90)	0	±0,36
$\Gamma_1(0)$	9,85	8,32 (11,38)	0	±1,53

TABELLE III-5: Er^{3+} in $ErCrO_3$; g_c-Faktor des Grunddubletts.

Probe	T [K]	$g_c/2$ [μ_B]
1	77.3	5.71(±.14)
2	77.3	5.40(±.15)
1	4.2	5.60(±.10)
2	4.2	6.00(±.20)
2	1.8	6.33(±.10)

4.4 Phasendiagramm

Die Berechnung der Gleichgewichtswerte für Θ und ϕ bei gegebenem T und H ist sehr kompliziert und ist nicht durchgeführt worden. Wir nehmen an, daß auch der theoretische Ansatz einen Phasenübergang 1. Art liefert, d.h. daß nur die Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$ stabil sein können. Zusätzlich nehmen wir an, daß der Koexistenzbereich beider Phasen in der HT-Ebene vernachlässigt werden kann. Die Phasengrenze $H_c^R(T)$ ergibt sich dann aus der Gleichheit der Freien Energien beider Phasen auf der Grenze.

Der Übersichtlichkeit wegen seien die Freien Energien $F^{\alpha}(T,H)$, die Dublett-Aufspaltungen $\Delta E_i^{\alpha}(T,H)$ und die Er^{3+}-Untergittermagnetisierungen m_i^{α} (α = Phasenindex, i = Platz-Index) für das Modell des antisymmetrischen Er-Cr-Austausches angegeben:

(III-33)

$$
\begin{cases}
\widetilde{F}^4 = -\frac{1}{4E_E}\left[E_D + (g\mu_B S)H\right]^2 + F^{4RE} \\
F^{4RE} = -T\ln 2\cosh\left(\Delta E^4/2T\right) + (j+\ell)(m^4)^2 \\
\Delta E^4 = A^4 + B^4\cdot\frac{2}{g_z}\cdot m^4 + g_z H \\
m^4 = \frac{g_z}{2}\cdot\tanh\left(\Delta E^4/2T\right) \\
\\
\widetilde{F}^1 = -\frac{1}{4E_E}\left[(g\mu_B S)H\right]^2 + \Delta E_A + F^{1RE} \\
F^{1RE} = -\frac{1}{2}T\left\{\ln 2\cosh\left(\Delta E_1^1/2T\right) + \ln 2\cosh\left(\Delta E_2^1/2T\right)\right\} \\
\qquad + j/2\cdot\left[(m_1^1)^2 + (m_2^1)^2\right] + \ell(m_1^1)(m_2^1) \\
\Delta E_{1,2}^1 = \pm A^1 \pm B^1\cdot\frac{2}{g_z}\cdot m_{1,2}^1 + g_z H \\
m_{1,2}^1 = \frac{g_z}{2}\cdot\tanh\left(\Delta E_{1,2}^1/2T\right)
\end{cases}
$$

Da der Phasenübergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ bei kleinen Magnetfeldern H ∥ c erfolgt (Abbildung III-11), läßt sich folgende Näherungsformel für das Reorientierungsfeld $H_c^R(T)$ angeben:

(III-34)

$$\begin{cases} m^4(0)\, H_c^R = -T\left[\ln 2\,\mathrm{ch}(x_0^4) - \ln 2\,\mathrm{ch}(x_0^1)\right] \\ \qquad + \frac{B^4}{4}\left[\mathrm{th}(x_0^4)\right]^2 - \frac{B^1}{4}\left[\mathrm{th}(x_0^1)\right]^2 \\ \qquad - \frac{1}{4E_E}(E_D)^2 - \Delta E_A - T\cdot\Delta S^{Cr} \\ \text{mit} \quad x_0 := \Delta E(0)/2T \end{cases}$$

Die in Abbildung III-11 eingezeichneten Kurven geben die nach (III-34) berechneten Phasengrenzen wieder.
Die gestrichelt-gepunktete Kurve wurde unter der Annahme verschwindender Entropie des Cr^{3+}-Systems ($\Delta S^{Cr} = 0$ bei $T=T_R(0)$) angepaßt ($\Delta\epsilon^{Cr} = -0.35K$).
Die gestrichtelte Kurve wurde unter der gleichen Annahme ($\Delta S^{Cr}=0$) bei T=1,8K angepaßt ($\Delta\epsilon^{Cr}=-0.26K$).
Die den Meßpunkten am besten entsprechende durchgezogene Kurve ergibt die Werte $\Delta S^{Cr}=0.01K$ und $\Delta\epsilon^{Cr}=-0.26K$.

4.5. MAKROSKOPISCHE GRÖSSEN

4.5.1 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme C des Er-Systems im Nullfeld ist explizit berechenbar über folgende Relationen:

(III-35)
$$\begin{cases} C = \partial_T E(0) \\ E(0) = -\frac{\Delta E(0)}{2} \cdot th\left(\frac{\Delta E(0)}{2T}\right) + \frac{\Delta E^{Er}(0)}{4} \cdot th\left(\frac{\Delta E(0)}{2T}\right) \\ \Delta E(0) = \Delta E^{Cr}(0) + \Delta E^{Er}(0) \\ \Delta E^{Cr}(0) = A \\ \Delta E^{Er}(0) = B \cdot th\left(\frac{\Delta E(0)}{2T}\right) \end{cases}$$

Es ergeben sich die Ausdrücke

(III-36A)
$$C = x \cdot th'(x) \cdot \left(x - \tfrac{1}{2}\partial_T \Delta E\right)$$

(III-36B)
$$C = \frac{2T \cdot x^2 \cdot th'(x)}{2T - B\,th'(x)}$$

$$x = \frac{\Delta E(0)}{2T}$$

Abbildung III-16 stellt die von EIBSCHÜTZ et al.[33] gemessenen und die nach (III-36) berechneten spezifischen Wärmen dar. Bei den berechneten Kurven wurden die Optik-Daten aus der Tabelle III-4A benutzt. Es ist das Temperaturverhalten von C nach (III-36B) für beide Phasen im gesamten Temperaturbereich eingezeichnet. Bei der Reorientierungstemperatur $T^R(0)$ erfolgt ein Sprung (durchgezogene Kurve). Zusätzlich ist um $T_R(0)$ herum der nach (III-36A) berechnete Verlauf eingezeichnet. Dabei wurde durch die Meßpunkte

ΔE_g (Abbildung III-7) eine Ausgleichsgerade gezogen und die Differenzierung graphisch vollzogen (durchgezogene Kurve mit Meßpunkten). Diese Methode produziert einen scharfen Peak.

4.5.2 Magnetisierung und Suszeptibilität

Die Magnetisierung der Er-Untergitter $m_c(T,0)$ in den Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$ sind durch die Gleichungen (III-33) gegeben. In Abbildung (III-15) ist der unter Verwendung der Optik-Daten (Tabellen III-4A und III-6) berechnete Verlauf von $m_c(T,0)$ dargestellt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von VEYRET et al.[35] für $T>T^R(0)$ ist gut.
Die Suszeptibilität der Er-Untergitter $\chi_c(T,0)$ ergibt sich zu

$$\chi_c(T,0) = \frac{(g_z/2)^2}{T \cdot \frac{1}{th'(x_0)} - \frac{B}{2}} \qquad \text{(III-37)}$$

Die Meßpunkte von VEYRET et al.[35] weichen deutlich vom berechneten Verlauf ab. Die Ursache der Abweichung - Vertrauen in die experimentellen Werte vorausgesetzt - kann nur im Cr^{3+}- Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität liegen. Unverständlicherweise ist dann der Cr^{3+}-Beitrag oberhalb von $T_R(0)$ aber negativ.

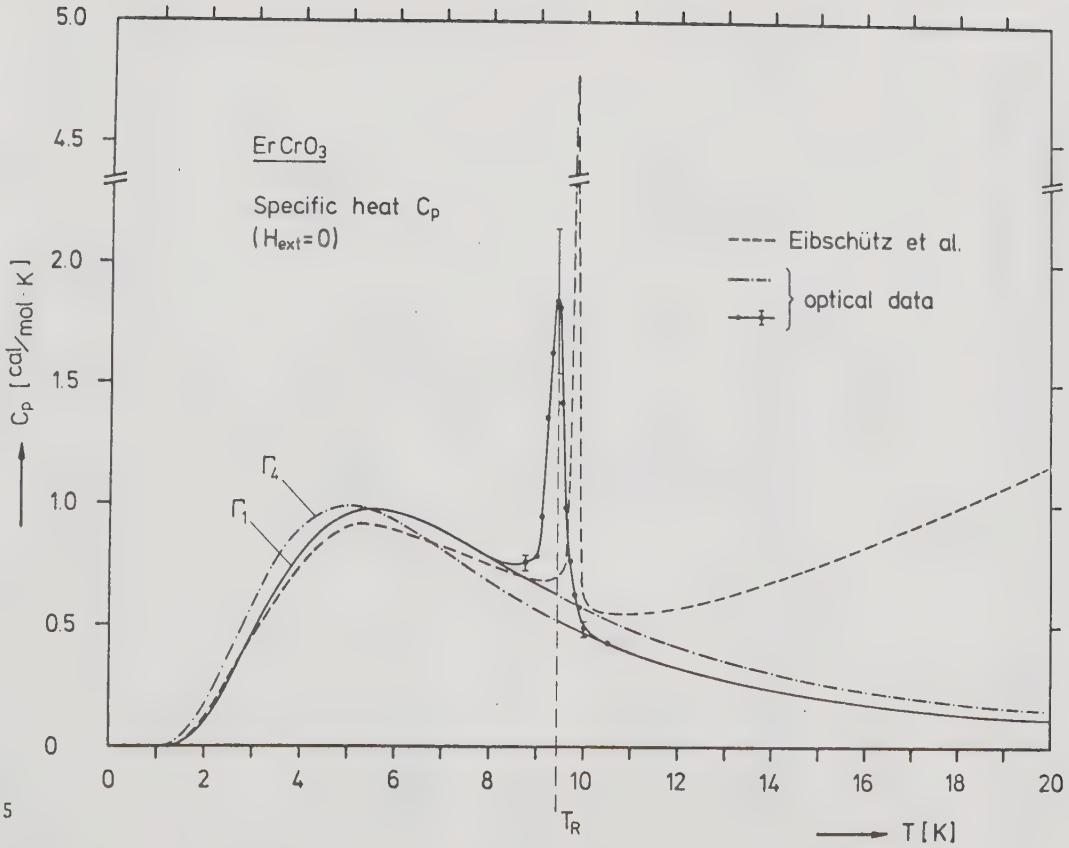

5.0
4.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
C_p [cal/mol · K]
$ErCrO_3$
Specific heat C_p
($H_{ext}=0$)
Eibschütz et al.
optical data
Γ_4
Γ_1
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
T_R
T [K]

Abb. III-15

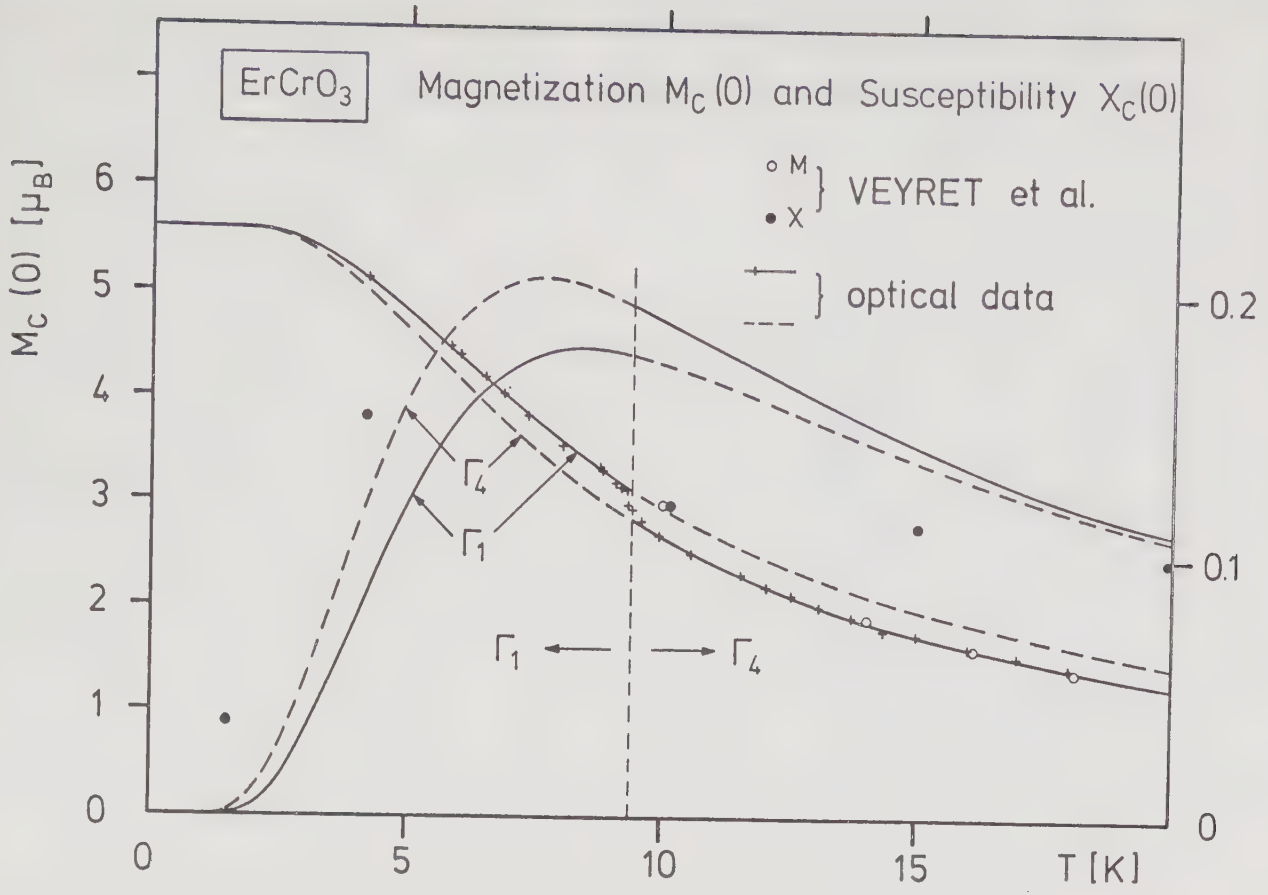

ErCrO3
Magnetization Mc (0) and Susceptibility Xc (0)
M
X
VEYRET et al.
optical data
Γ4
Γ1
Γ1 ← → Γ4
Mc (0) [μB]
Xc (0) [μB/kOe]
T [K]
0
1
2
3
4
5
6
0
5
10
15
0
0.1
0.2

Abb. III-16

5. Diskussion

Tabelle III-6 gibt eine Zusammenfassung einiger relevanter Parameter, die die magnetischen Eigenschaften von $ErCrO_3$ bestimmen, und aus den verschiedenen Meßmethoden erhalten wurden. Die optischen Daten geben die ausführlichste Information. Besonders die Temperaturabhängigkeit der Grundzustandaufspaltung, die die totale Wechselwirkungsenergie eines Erbium-Ions im magnetischen Zustand wiedergibt, kann durch keine andere Methode mit solcher Genauigkeit bestimmt und damit analysiert werden. Die makroskopischen Daten der spezifischen Wärme und der Magnetisierung können im Rahmen der Molekularfeldtheorie mit den mikroskopischen Daten der optischen Spektroskopie befriedigend reproduziert werden.

TABELLE III-6: $ErCrO_3$-Parameter in den Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$.

Reference	$T^R(0)$ [K]	ΔE_g [K]		$g_z[\mu_B]$	E_A[K]	$T^R\Delta S$ [K]
		$T<T^R$	$T>T^R$			
BERTAUT [14] (Neutron Diffraction)	16.8			5.2 (4.2)	.45	
EIBSCHÜTZ [33] (Specific Heat)	9.82(±.02)	13.5 (constant)				.2
EIBSCHÜTZ [38] (Mössbauer)		15.0 (4.2)	10.0 (10 K)	6.2 (4.2K)		
VEYRET [35] (Specific Heat, Magnetization)	9.0 (±1.0)	12.0 (constant)		6.1 (1.5K)	1.0	
MELTZER [34] (Optical Spectroscopy)	9.0 (±1.0)	13.2 (4.2 K)	10.1 (10 K)	5.8 (±.4)		
This Work (Optical Spectroscopy)	9.4 (± .5)	13.2(±.1) (4.2 K)	10.4(±.2) (10 K)	5.68(±.2)	.26	.1
		$\Delta E_g^4(0) = 12.1(\pm.5)$				
		$\Delta E_g^1(0) = 13.5(\pm.5)$				

B. EFFEKTIVE FELDER VON Er^{3+} IN $ErCrO_3$ IN DEN PHASEN $\Gamma_1(0)$ UND $\Gamma_4(F_z)$

Um die Dublettaufspaltungen innerhalb eines Russell-Saunders-Multipletts $^{2S+1}L_J$ und zwischen verschiedenen Russell-Saunders-Multipletts zu vergleichen, wurde der Zeemaneffekt H∥c bei T=1.8K an den Übergängen vom Grundzustand zu den optischen Zuständen $^4S_{3/2}$(a,b) , $^2H_{11/2}$(a,..,f) und $^4F_{9/2}$(a,...,e) vermessen. Alle Zustände unterscheiden sich in Gesamtdrehimpuls J und Bahndrehimpuls L, der erste und der dritte Zustand haben gleichen Spin S, der erste Zustand hat den Bahndrehimpuls L=0. Mit dieser Auswahl ist es möglich, Informationen darüber zu erhalten, ob die Austauschwechselwirkung zwischen den Cr^{3+}- und den Er^{3+}-Ionen primär Spin-Charakter hat oder starke Bahnanteile enthält. Nach Formel I-41 setzt sich das totale innere Feld bei verschwindendem äußeren Feld zusammen aus dem Dipolfeld $\vec{H}_M^D$ und den Austauschfeldern $\vec{H}_M(\vec{S})$ und $\vec{H}_M(\vec{L})$:

(III-38)
$$\begin{cases} \vec{H}_o^t(\hat{\vec{\mu}}) = \vec{H}_M^D + \vec{H}_M(\vec{L}) + \frac{2(g_J-1)}{g_J}\cdot\left[\vec{H}_M(\vec{S}) - \vec{H}_M(\vec{L})\right] \\ \Delta E = \vec{\mu}\cdot\vec{H}_o^t(\hat{\vec{\mu}}) = 2g_{ic}\cdot H_{co}^t \end{cases}$$

Die Dipolfelder sind für alle Zustände gleich, da sich im Experiment nur ein verschwindender Bruchteil der Ionen im angeregten Zustand befinden und diese Ionen in sehr guter Näherung eine "Grundzustands-Umgebung" haben.
Die in den folgenden Tabellen angegebenen Energien E_{oi} vom Grundzustand zum energetischen Schwerpunkt des Kristallfeld-Dubletts i, die Dublettaufspaltungen Δ_o im Nullfeld und die g-Faktoren des Grundzustandes g_{ci}^* bzw. des angeregten Dubletts g_i werden wie folgt definiert:

(III-39)
$$\begin{cases} E(G \to \bar{i}) = (E_{\parallel}+E_{\perp})/2 =: E_{oi} + g^{*}_{Gi}\,\mu_B H \\ (E_{\parallel}-E_{\perp})/2 =: \Delta_{oi} + 2 g_i \mu_B H \end{cases}$$

Die nachstehende Tabelle gibt die dieser Definition entsprechenden Vorzeichen von Δ_{oi} und g_i an für positive und negative totale Felder in den angeregten Dubletts und die möglichen Symmetrien der Dublett-Komponenten. Dabei wurde die Darstellung Γ_3 und ein positives Feld im Grundzustand angenommen.

	$H_o^t > 0$		$H_o^t < 0$	
	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_4, Γ_3)	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_4, Γ_3)
Δ_o	+	−	+	−
g	+	−	−	+

Die Ergebnisse für die oben erwähnten Zustände aus den beobachteten Übergangsenergien sind in den Tabellen III-8 bis III-12 zusammengefaßt.

Tabelle III-7 gibt die Grundzustandsparameter wieder. $\overline{g}_{3i}$ ist der über alle Kristallfeldkomponenten eines Multipletts gemittelte g-Faktor des Grundzustandes. Seine Schwankung zwischen den drei Multipletts liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Die Abweichung des Mittelwertes von aus der Grunddublett-Aufspaltung

ermittelten Wert erweist somit eine Schwerpunktverschiebung des Grunddubletts. Die Änderung der Grunddublett-Aufspaltung $\delta(\Delta_I)$ beim Übergang von der Phase $\Gamma_1(O)$ in die Phase $\Gamma_4(F_z)$ liegt für alle drei Multipletts innerhalb der Fehlergrenzen.

Die in den Tabellen III-8 bis III-9 angegebenen totalen Felder in den beobachteten Zuständen zeigen sogar innerhalb eines Multipletts - selbst wenn nur die unterstrichenen Dubletts mit den kleinsten Fehlerbalken berücksichtigt werden - Schwankungen bis zu einem Faktor 10. Die Annahme, die der Gleichung (III-38) zugrunde liegt, daß die Austauschwechselwirkung der 4f-Elektronen durch ein einfaches Austausch-Modell in Molekularfeld-Näherung der Form $\mathcal{H} \propto (A\vec{J} + B\vec{L} + C\vec{S})\vec{S}^{Cr}$ beschrieben werden kann, ist also nicht gerechtfertigt.

TABELLE III-7: Er^{3+} in $ErCrO_3$; Grundzustandparameter aus dem Zeemaneffekt H || c der Übergänge G $\rightarrow {}^2H_{11/2}$, $\rightarrow {}^4S_{3/2}$, $\rightarrow {}^4F_{9/2}$ bei T = 1.8 K.

Übergang	$\overline{g}_{Gi}$ [μ_B]	$\delta(\Delta_I)$ [cm^{-1}]
$^4I_{15/2}(G) \rightarrow {}^2H_{11/2}$	6.46(±.10)	-2.28(±.40)
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	6.25(±.10)	-2.10(±.40)
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	6.29(±.10)	-1.88(±.40)
	6.33(±.10)	-2.10(±.40)

TABELLE III-8:

Energies Of The Transitions $G \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ and ${}^2H_{11/2}$, Splittings Δ_o and g_c-Values Of The Excited Doublets (T = 1.8 K).

State	E_o [cm^{-1}]		Δ_o [cm^{-1}]		g_c [μ_B]
	$\Gamma_1(O)$	$\Gamma_4(F_z)$	$\Gamma_1(O)$	$\Gamma_4(F_z)$	$\Gamma_4(F_z)$
${}^4F_{9/2}$					
a	15,196.7(.1)	15,196.1(.1)	- .02(.2)	- .59(.2)	.06(.1)
b	15,238.8(.1)	15,238.1(.1)	- .76(.2)	1.50(.2)	-.57(.1)
c	15,306.6(.1)	15,305.5(.1)	.14(.2)	-1.43(.2)	2.00(.1)
d	15,335.8(.1)	15,334.8(.1)	-3.84(.2)	-3.28(.2)	-4.50(.1)
e	15,4o6.2(.1)	15,404.9(.1)	2.64(.2)	- .37(.2)	- .23(.1)
${}^4S_{3/2}$					
a	18,320.0(.1)	18,319.1(.1)	1.37(.2)	- .52(.2)	.32(.1)
b	18,401.1(.1)	18,400.2(.1)	-3.22(.2)	-3.45!2)	1.44(.1)
${}^2H_{11/2}$					
a	19,040.9(.1)	19,040.2(.1)	.13(.2)	.80(.2)	- .10(.1)
b	19,074.8(.1)	19,073.6(.1)	4.84(.2)	- .78(.2)	.57(.1)
c	19,123.7(.1)	19,122.6(.1)	2.24(.2)	-6.00(.2)	- .03(.1)
d	19,171.8(.1)	19,170.2(.1)	6.39(.2)	2.45(.2)	1.57(.1)
e	19,205.5(.1)	19,204.5(.1)	3.91(.2)	-2.25(.2)	- .06(.1)
f	19,225,3(.1)	19,224.1(.1)	1.59).2)	4.02(.2)	.60(.1)

TABELLE III-9 :

Er^{3+} in $ErCrO_3$: Effective Fields

State		T [K]	H_t^o [kOe] $\Gamma_1(O)$	$\Gamma_4(F_z)$
$^4I_{15/2}$:	I	77.3		10.2(± .4)
	II			2.9(± 19.)
$^4F_{15/2}$:	a	1.8	4. (± 42.)	105. (±210.)
	b		15. (± 6.)	- 28. (± 8.)
	c		1. (± 1.)	- 7.7(± 1.5)
	d		9.1(± .6)	7.8(± .6)
	e		-120. (± 60.)	17. (± 16.)
$^4S_{3/2}$:	a	1.8	46. (± 21.)	- 17. (± 12.)
	b		- 24. (± 3.)	- 26. (± 3.)
$^2H_{11/2}$:	a	1.8	- 14. (± 35.)	- 86. (± 18.)
	b		91. (± 20.)	- 15. (± 6.)
	c		-270. (± 320.)	-710. (±810.)
	d		44. (± 4.)	16.7(± 2.4)
	e		-700. (±1200.)	400. (±700.)
	f		- 28. (± 8.)	72. (± 15.)

C. OPTISCHE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE VON $ErCrO_3$ IN DER SPIN-ROTATIONSPHASE $\Gamma_{42}(H \parallel a)$ UND IN DER PHASE $\Gamma_2(F_x)(H \parallel a)$; THEORIE DES PHASENÜBERGANGS $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2(H \parallel a)$

1. Einführung

Die Feld-Jnduzierte-Spin-Rotation ($H \parallel a$) von der $\Gamma_4'(F_z)(H=0)$- in die $\Gamma_2(F_x)(H \geqslant H_a^R)$ -Konfiguration wurde schon durch die Magnetisierungsmessungen von HOLMES et al.[69] und VEYRET et al.[55] gefunden: Die spontane Magnetisierung rotiert von der c-Achse bei $H=0$ zur a-Achse bei $H=H_a^R$ und bleibt entlang der a-Achse für $H>H_a^R$, während die spontane Magnetisierung parallel zur c-Achse bei $H \geqslant H_a^R$ verschwunden ist. Während die Magnetisierung M_a im gesamten Feldbereich stetig ist, ändert sich die Suszeptibilität $\chi_a(H)$ diskontinuierlich beim Reorientierungsfeld H_a^R. Meßdaten für H_a^R liegen im Temperaturbereich $T_N > T \geqslant 20K$ vor: H_a^R folgt der Brillouin-Funktion $B_{3/2}(T)$ des Cr-Untergitters im Bereich $T_N > T \geqslant 50K$, steigt unterhalb von $T \approx 50K$ mit fallender Temperatur steil an aufgrund der wachsenden Er^{3+}-Anteile an der Energiebilanz. Um das Temperaturverhalten des kritischen Feldes H_a^R zu beschreiben, ist daher die Kenntnis der Cr-Er- und der Er-Er-Wechselwirkung in den untersten Kristallfeldzuständen des Er^{3+}, sowie deren Energien und g-Tensoren notwendig.

2. Experimentelles

Die Messungen wurden an einem ca-Plättchen (Probe 2) durchgeführt mit $\vec{k} \parallel \vec{b}$ und $\vec{E} \parallel \vec{c}$ bzw. $\vec{E} \parallel \vec{a}$. Für die Messungen bei $T=1.8K$ wurde der supraleitende Magnet, für alle anderen Messungen der Eisenmagnet benutzt.

3. Experimentelle Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

Die Energien der Übergänge zwischen den Kristallfeld-Dubletts I, II, III, IV und V des Grundzustandes $^4I_{15/2}$ und den Dubletts a und b des optischen Zustandes $^4S_{3/2}$ wurden vermessen bei den Temperaturen T = 77.3 K, 20.4 K und 4.2 K im Feldbereich $0 \leq H \leq 22$ kOe und bei T = 1.8 K im Feldbereich $0 \leq H \leq 43$ kOe. Spektren der Übergänge von I nach a und b bei T = 1.8 K und von I und II nach a und b bei T = 20.4 K sind in den Abbildungen III-17 bzw. III-18 wiedergegeben. In beiden Fällen ist zunächst deutlich die zunehmende Verletzung der Polarisationsauswahlregeln mit steigendem externen Feld zu erkennen. Die Übergangsenergien sind in den Abbildungen III-19a bis III-19D für den Übergang Ia und in den Abbildungen III-20A,B für den Übergang IIa dargestellt. Die daraus ermittelten Zeemanaufspaltungen der Dubletts I und II geben die Abbildungen III-21A bis III-21C für I und die Abbildungen III-22A,B für II wieder. Bei den tiefen Temperaturen T = 1.8K und T = 4.2 K beobachtet man den "normalen Zeemaneffekt". Bei den hohen Temperaturen T = 4.2K und 77.3 K verlaufen die Zeeman-Aufspaltungen in den Feldbereichen unterhalb und oberhalb des kritischen Feldes H_a^R drastisch unterschiedlich: Die Aufspaltung des Grundzustand-Dubletts I verringert sich für wachsende Felder $H < H_a^R$, die des ersten angeregten Dubletts II erhöht sich in diesem Feldbereich ungewöhnlich stark. Erst für Felder $H \geqslant H_a^R$ zeigen beide Dubletts ein normales Zeeman-Verhalten. Ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten zeigen auch alle anderen - hier nicht abgebildeten - beobachteten Übergänge und die daraus ermittelten Dublett-Aufspaltungen. Das aus den gesamten Meßergebnissen resultierende Termschema im vermessenen Feldbereich ist in Abbildung III-23 dargestellt. An der Stetigkeit der Energien bei H_a^R wird deutlich, daß es sich um einen Phasenübergang 2. Art handelt. Die nicht stetige Differenzierbarkeit bei H_a^R entspricht der Diskontinuität der Suszeptibilitäten [69,35]. Bevor die quantitative Auswertung der Aufspaltungen diskutiert wird, muß auf das Modell der $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$(H ∥ a)-Spin-Rotation und dessen theoretische Ergebnisse eingegangen werden.

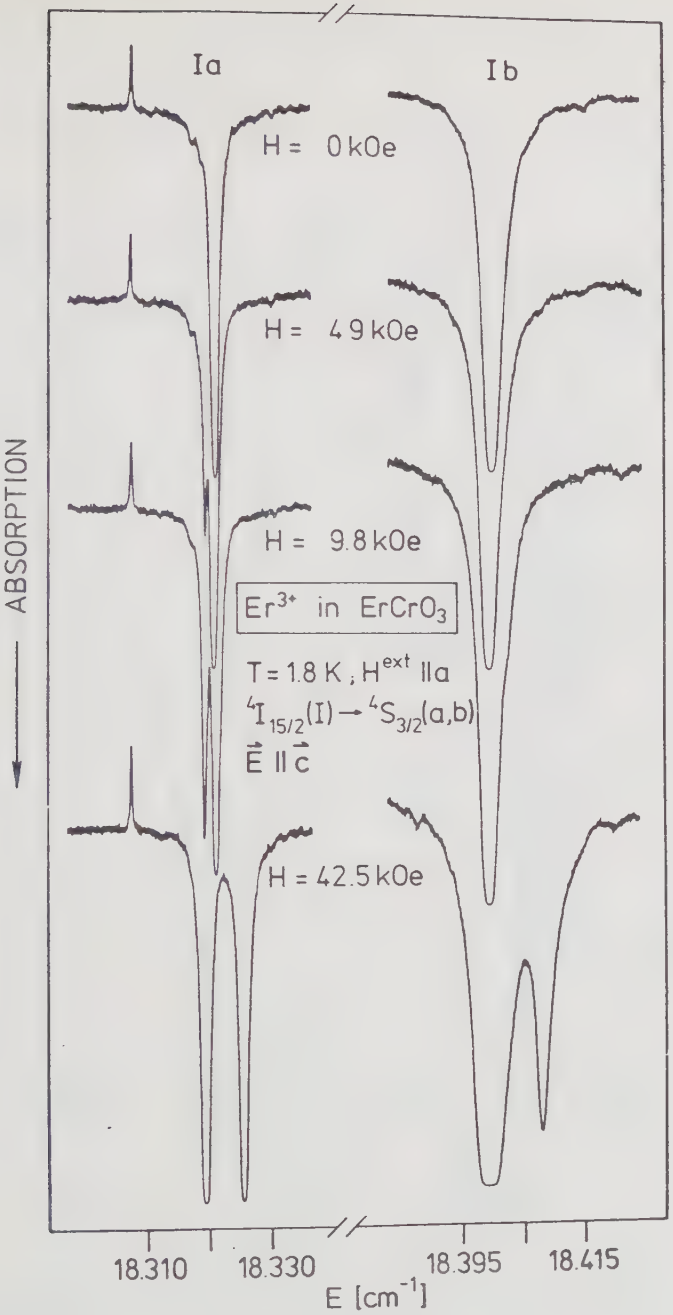

Ia
Ib
H = 0 kOe
H = 4.9 kOe
H = 9.8 kOe
H = 42.5 kOe
ABSORPTION
Er^{3+} in $ErCrO_3$
T = 1.8 K ; H^{ext} ⊥ a
$^4I_{15/2}(I) \rightarrow {}^4S_{3/2}(a,b)$
$\vec{E} \perp \vec{c}$
18.310
18.330
18.395
18.415
E [cm^{-1}]

Abb. III-17

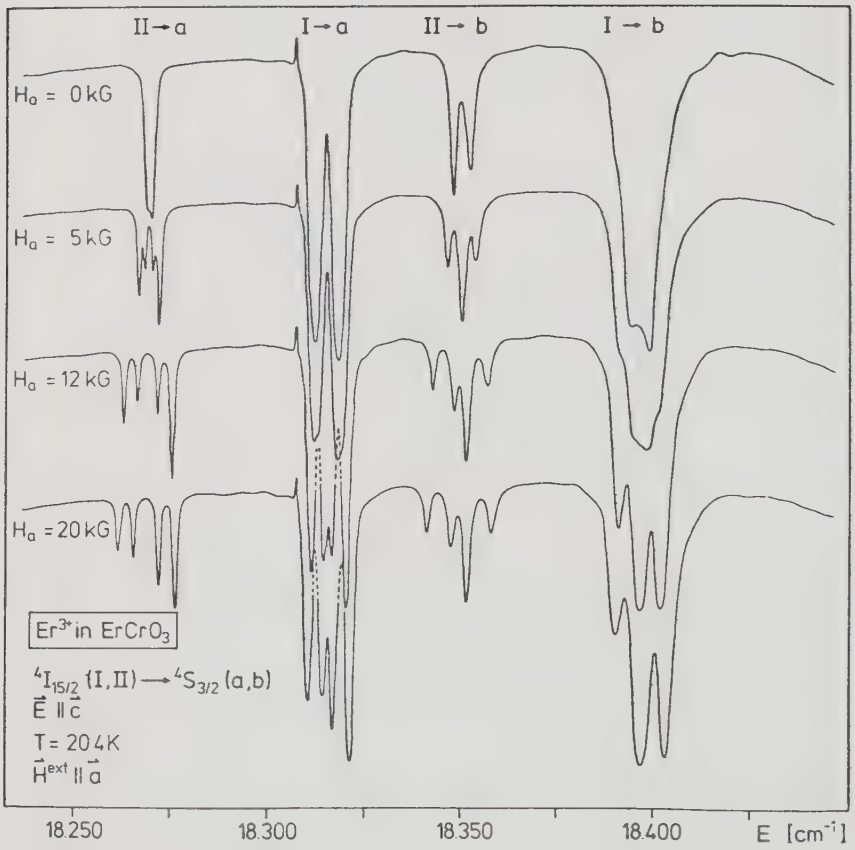

II→a
I→a
II→b
I→b
H_a = 0 kG
H_a = 5 kG
H_a = 12 kG
H_a = 20 kG
Er^{3+} in $ErCrO_3$
$^4I_{15/2}$ (I,II) → $^4S_{3/2}$ (a,b)
$\vec{E} \parallel \vec{c}$
T = 20.4 K
$\vec{H}^{ext} \parallel \vec{a}$
18.250
18.300
18.350
18.400
E [cm^{-1}]

Abb. III-18

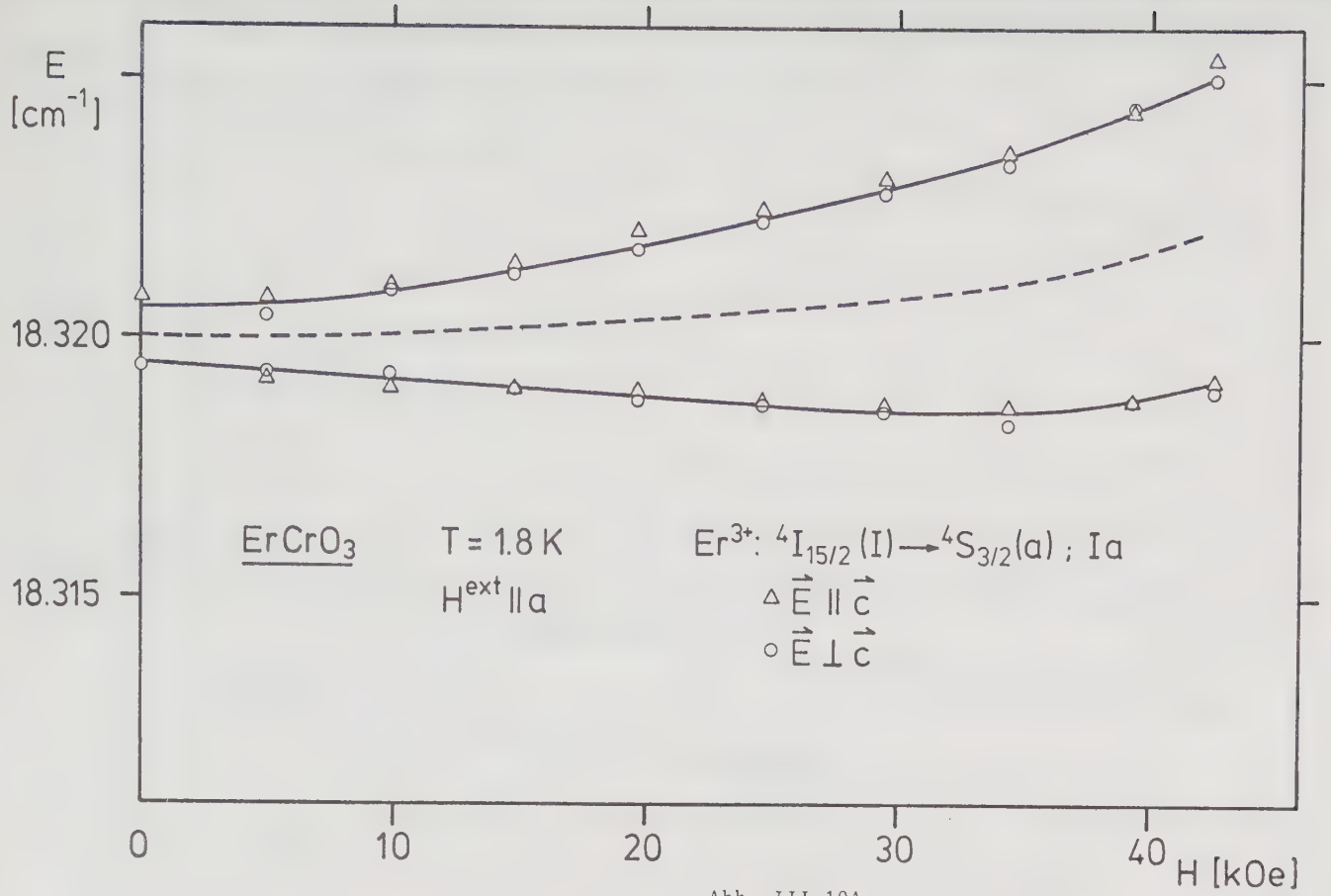
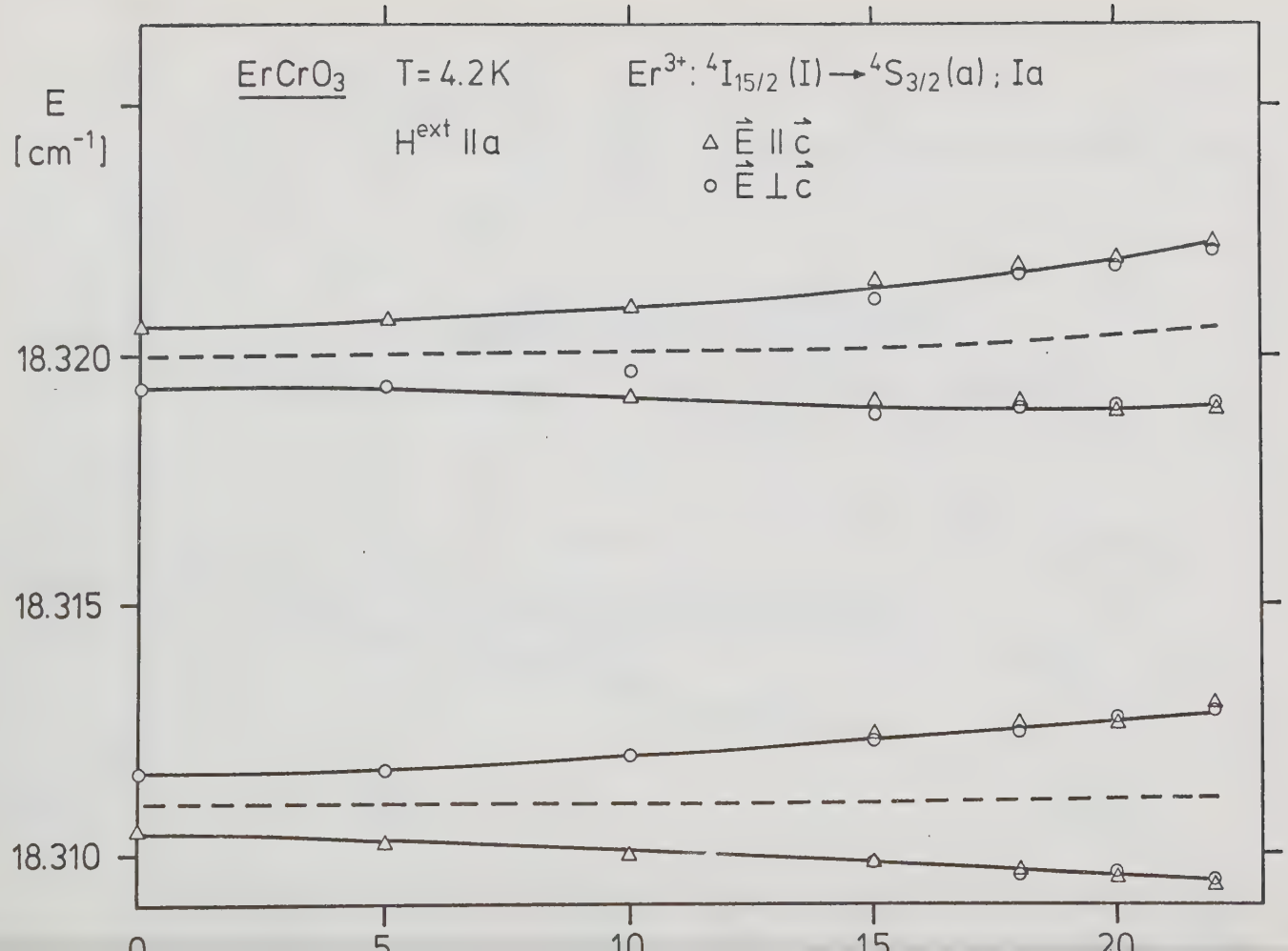

E
[cm^{-1}]
18.320
18.315
ErCrO$_3$
T = 1.8 K
H^{ext} ∥ a
Er^{3+}: $^4I_{15/2}$ (I) → $^4S_{3/2}$(a) ; Ia
△ $\vec{E} \parallel \vec{c}$
○ $\vec{E} \perp \vec{c}$
0
10
20
30
40
H [kOe]

Abb. III-19A


ErCrO3 T= 4.2K
Er3+: 4I15/2 (I) → 4S3/2 (a) ; Ia
Hext ∥ a
△ Ē ∥ c
○ Ē ⊥ c
E [cm-1]
18.320
18.315
18.310
0
5
10
15
20

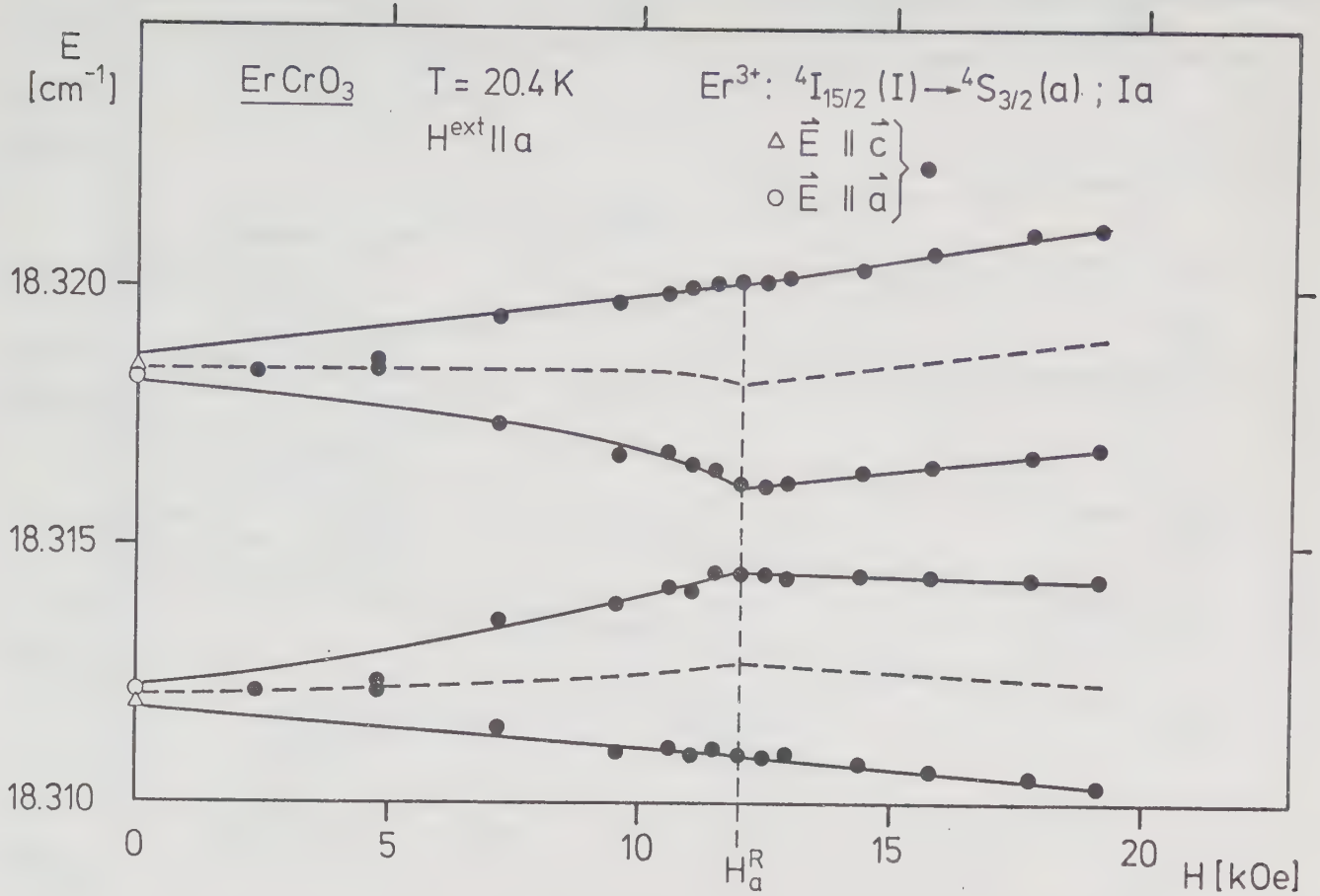

E
[cm^{-1}]
ErCrO$_3$
T = 20.4 K
H^{ext} ∥ a
Er^{3+}: $^4I_{15/2}$ (I) → $^4S_{3/2}$ (a) ; Ia
△ $\vec{E} \parallel \vec{c}$
○ $\vec{E} \parallel \vec{a}$
18.320
18.315
18.310
0
5
10
15
20
H$_a^R$
H [kOe]

Abb. III-19C

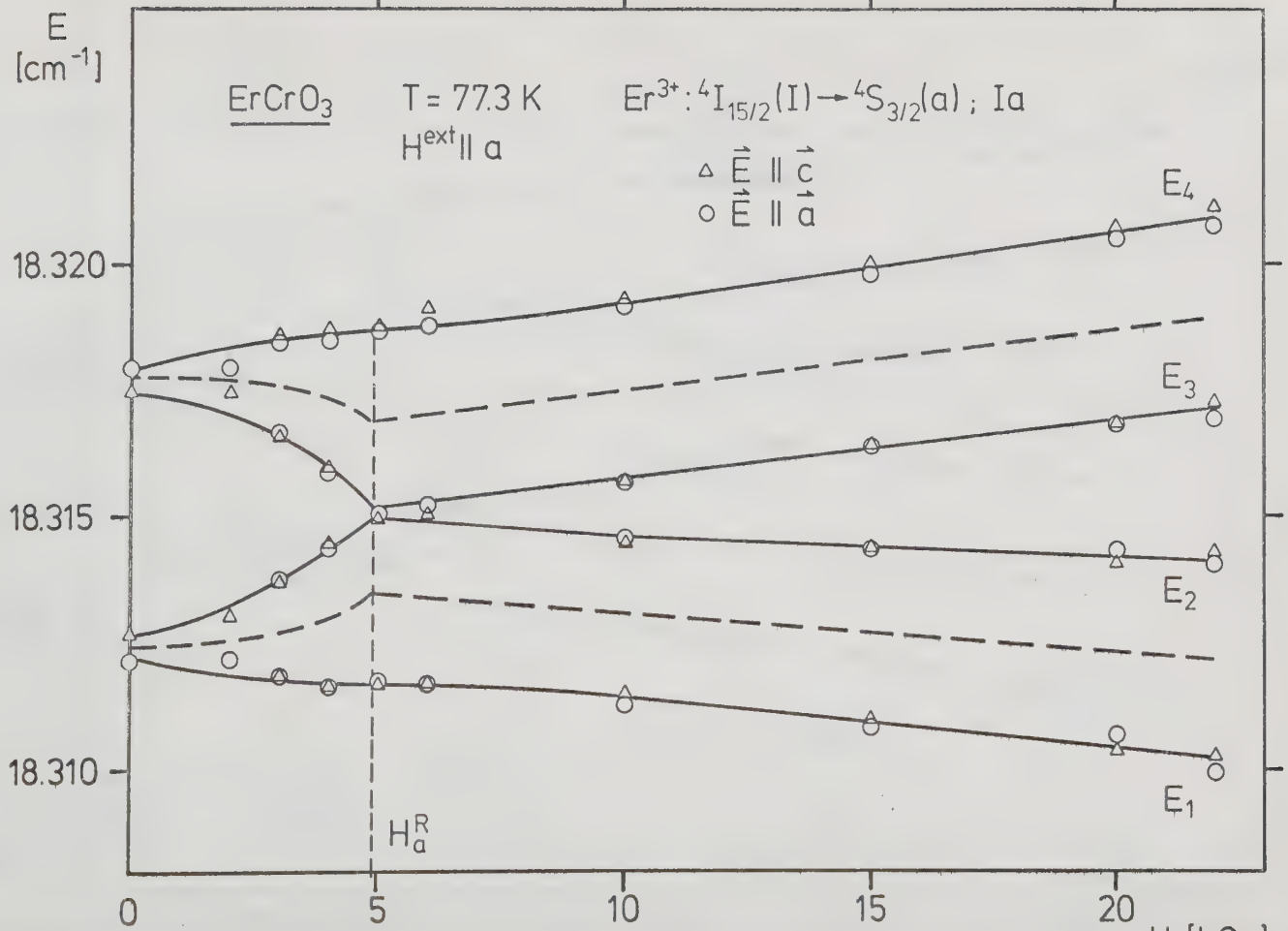

E
[cm⁻¹]
ErCrO3
T = 77.3 K
H^ext ∥ a
Er3+ : 4I15/2 (I) → 4S3/2 (a) ; Ia
△ E ∥ c
○ E ∥ a
E4
E3
E2
E1
18.320
18.315
18.310
H_a^R
0
5
10
15
20
H [kOe]

Abb. III-19D

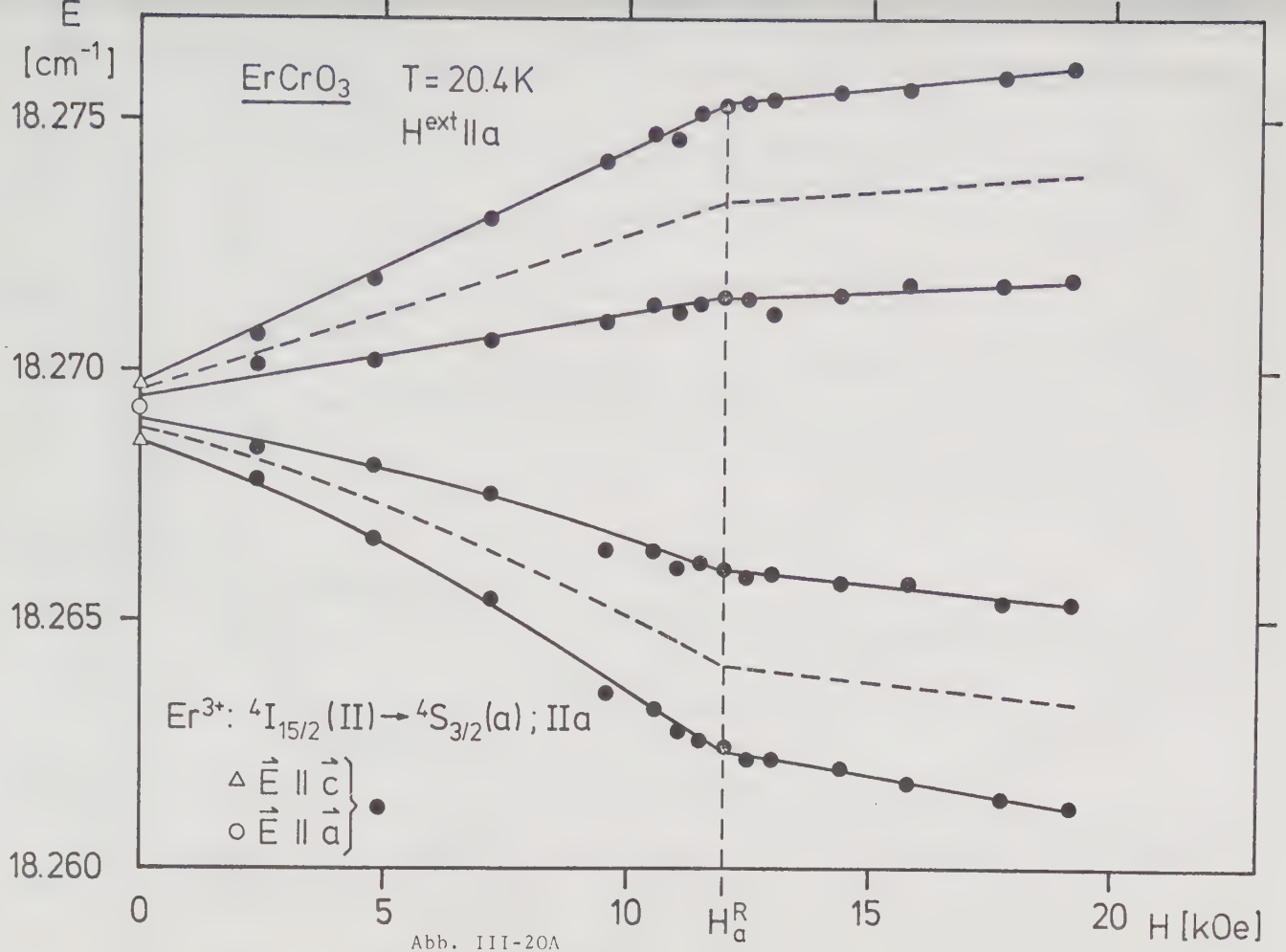

E
[cm^{-1}]
$ErCrO_3$ T = 20.4 K
H^{ext} ⊥ a
18.275
18.270
18.265
18.260
Er^{3+}: $^4I_{15/2}$ (II) → $^4S_{3/2}$ (a) ; ⊥a
△ $\vec{E} \parallel \vec{c}$
○ $\vec{E} \parallel \vec{a}$
0
5
10
H_a^R
15
20
H [kOe]

Abb. III-20A

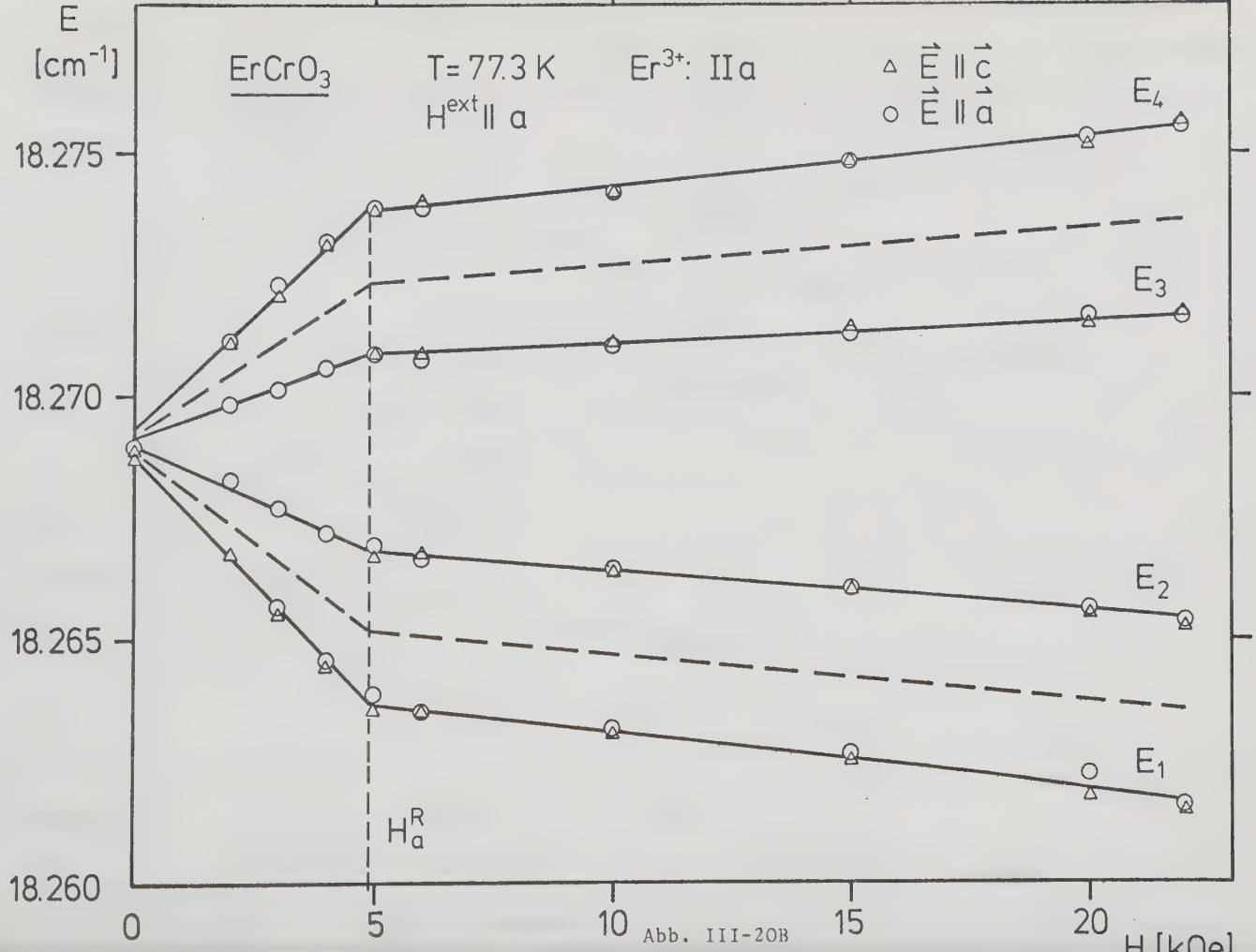

E
[cm⁻¹]
ErCrO3
T= 77.3 K
Er3+: II a
H^ext II a
△ Ē II c
○ Ē II a
E4
E3
E2
E1
18.275
18.270
18.265
18.260
H_a^R
0
5
10
15
20
H [kOe]

Abb. III-20B

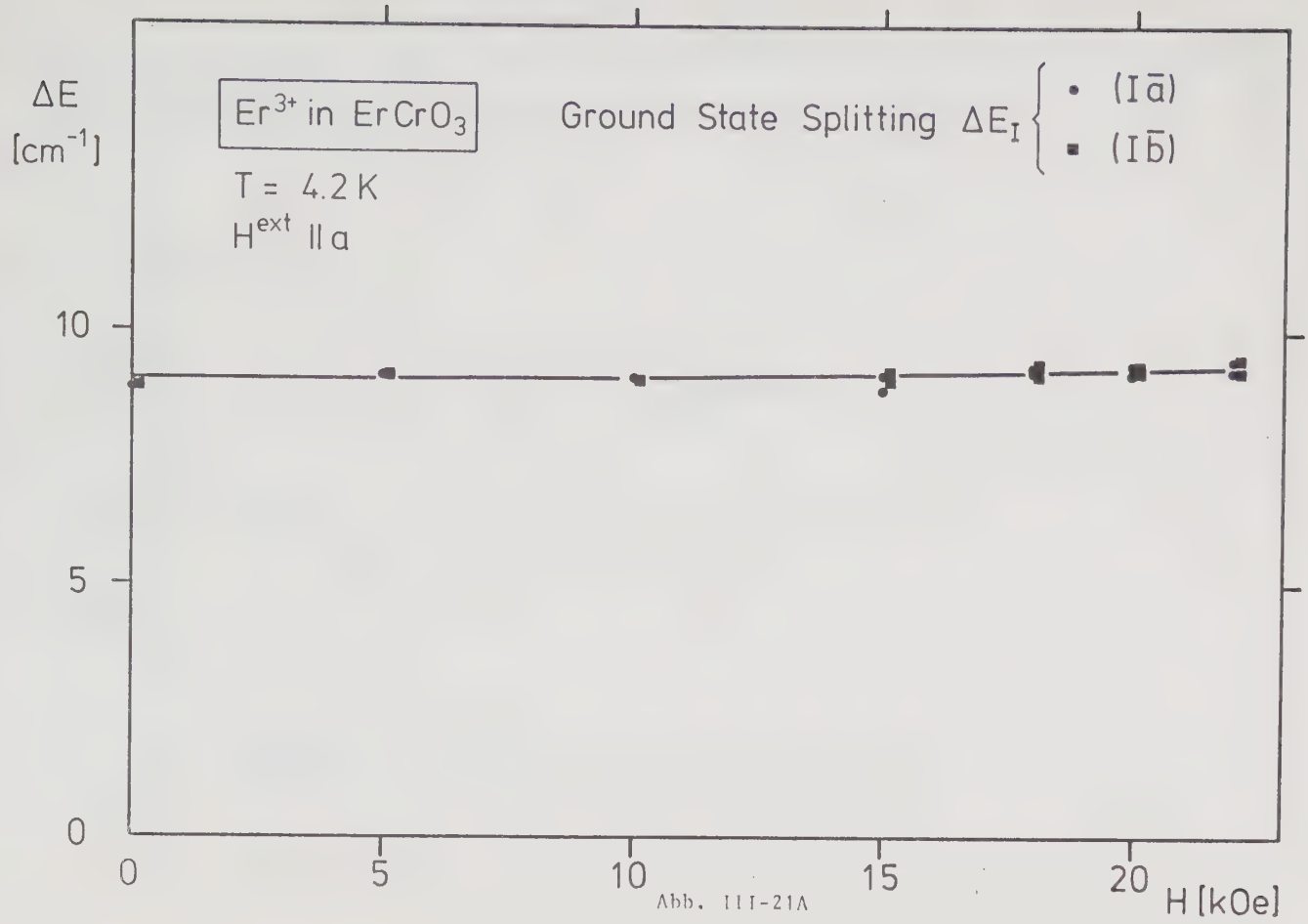

ΔE
[cm⁻¹]
Er³⁺ in ErCrO₃
T = 4.2 K
H^ext ∥ a
Ground State Splitting ΔE_I
• (Iā)
▪ (Ib̄)
10
5
0
0
5
10
15
20
H [kOe]

Abb. III-21A

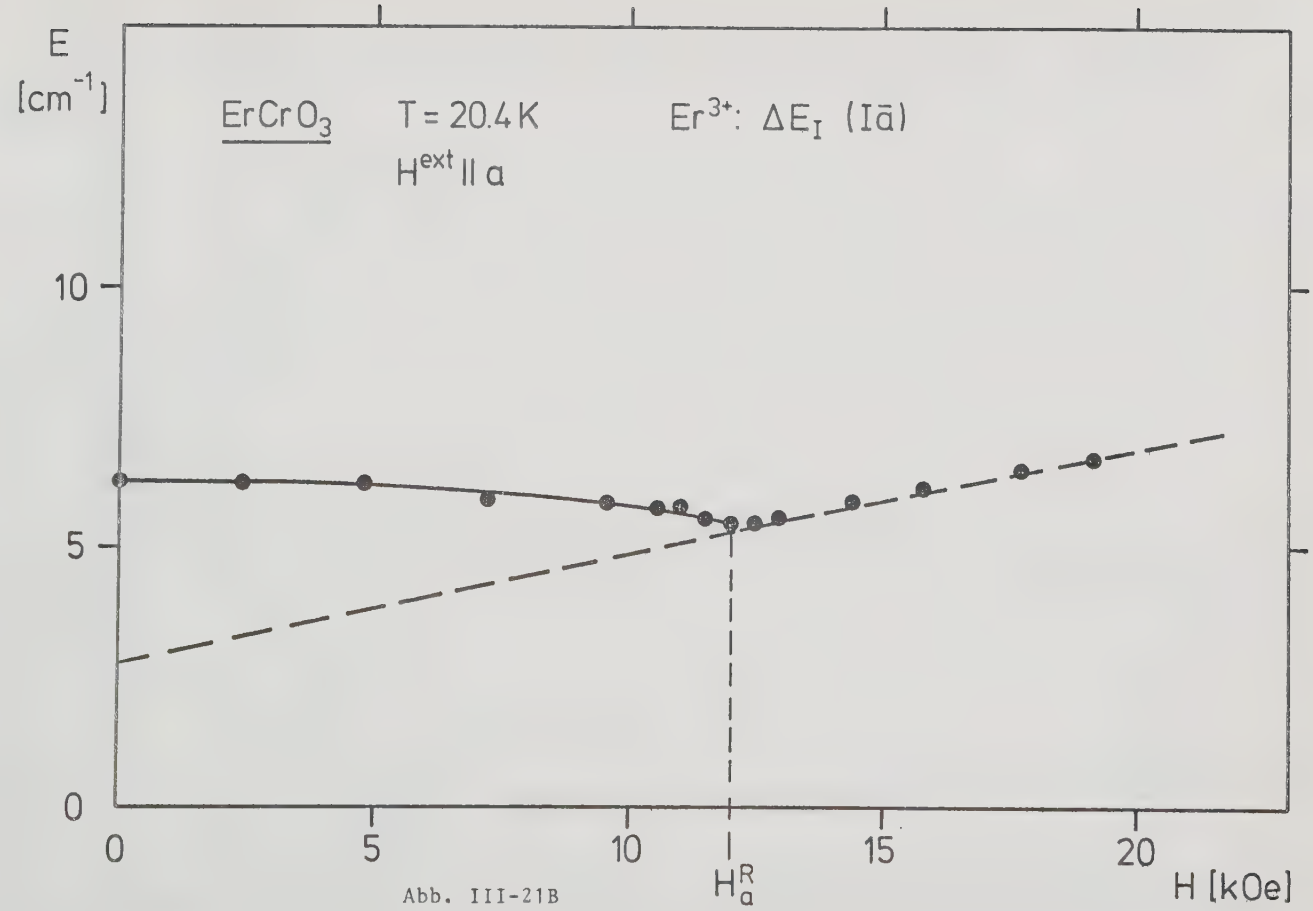


Abb. III-21B

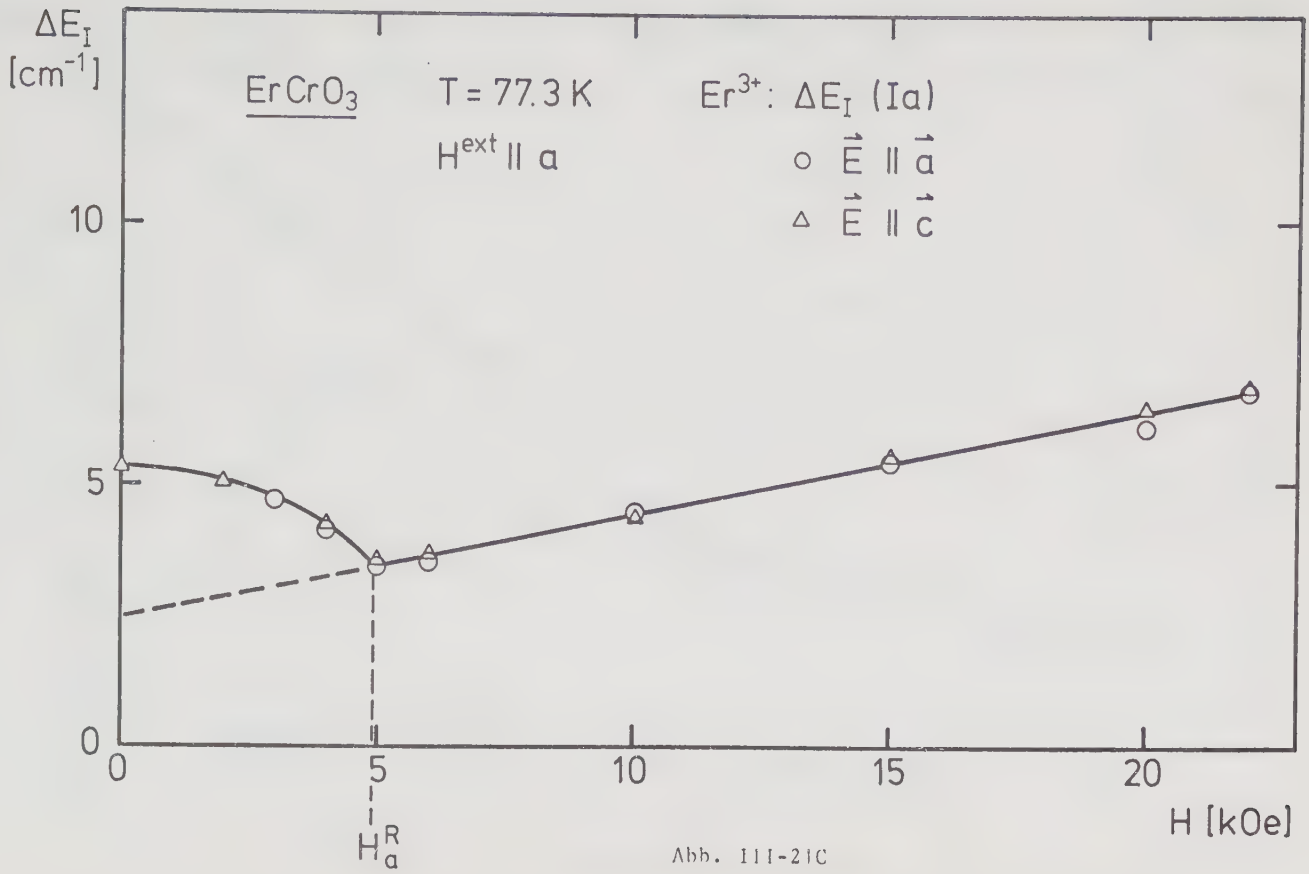

ΔE_I [cm^-1]
ErCrO3
T = 77.3 K
H^ext ∥ a
Er3+: ΔE_I (Ia)
○ E ∥ a
△ E ∥ c
10
5
0
0
5
10
15
20
H [kOe]
H_a^R

Abb. III-21C

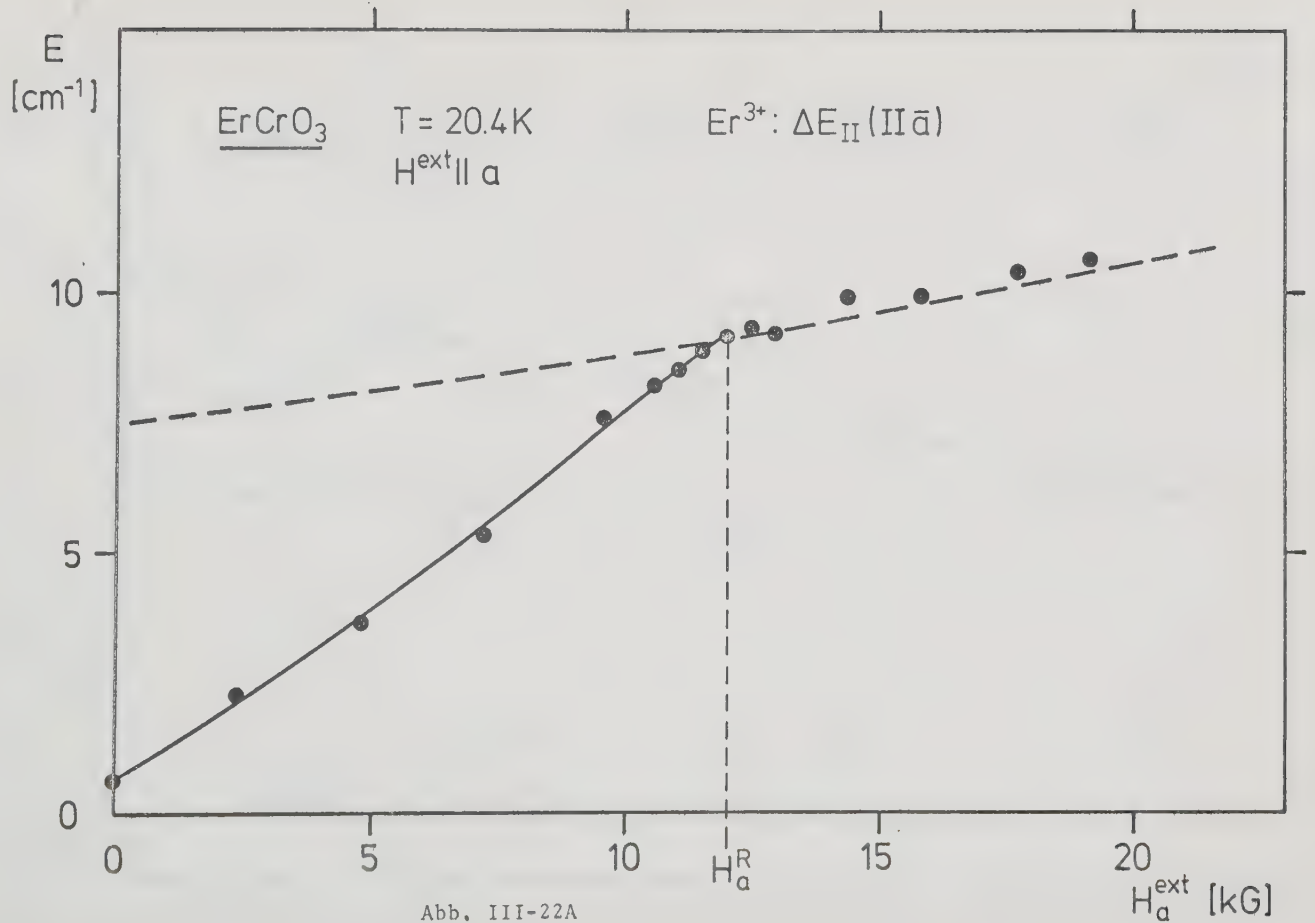

E
[cm^{-1}]
$ErCrO_3$
T = 20.4K
H^{ext} II a
Er^{3+}: ΔE_{II} (II ā)
10
5
0
0
5
10
H_a^R
15
20
H_a^{ext} [kG]

Abb. III-22A

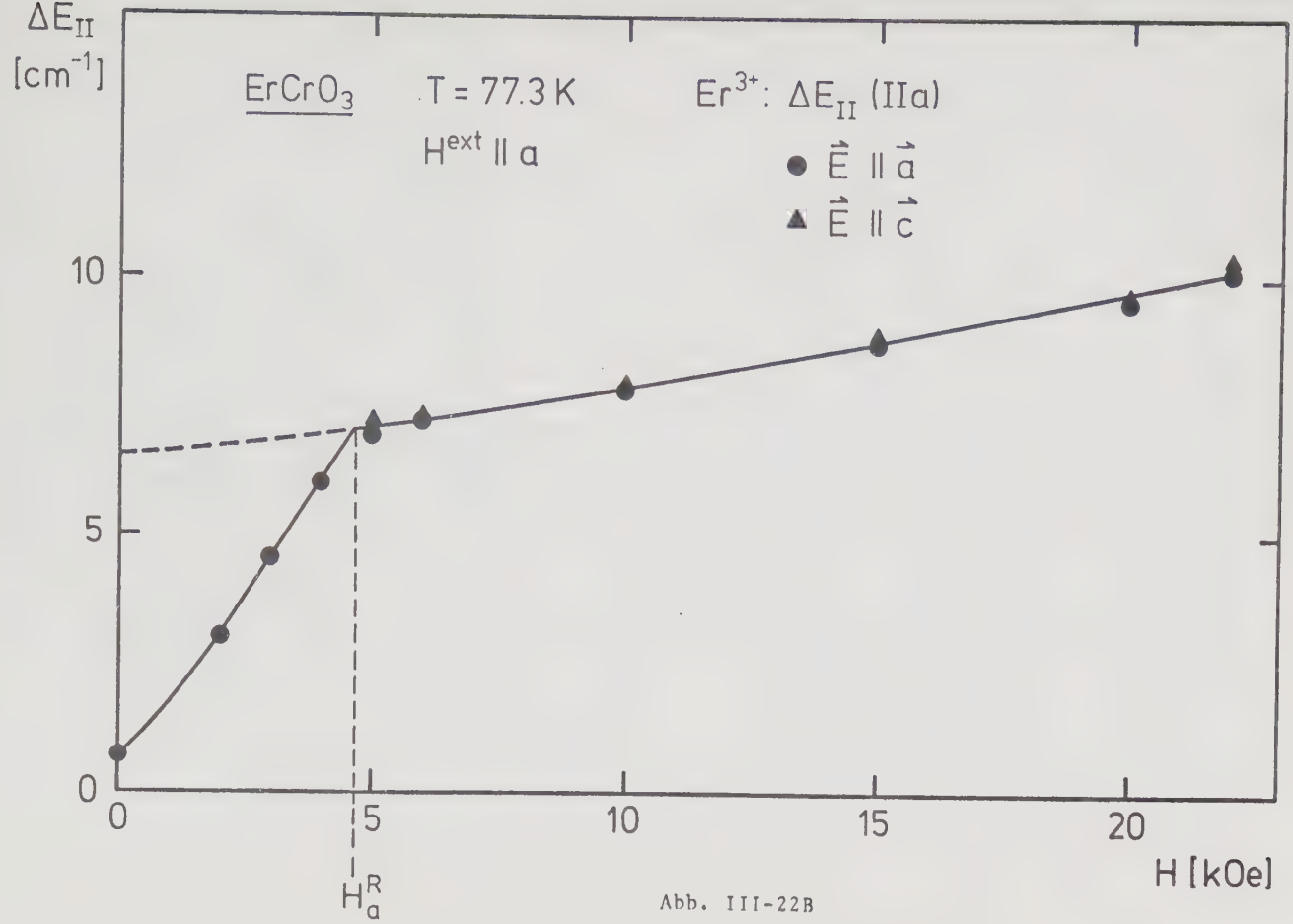

ΔE_II [cm^-1]
ErCrO3
T = 77.3 K
H^ext ∥ a
Er3+: ΔE_II (IIa)
● Ē ∥ ā
▲ Ē ∥ c̄
10
5
0
0
5
10
15
20
H [kOe]
H_a^R

Abb. III-22B

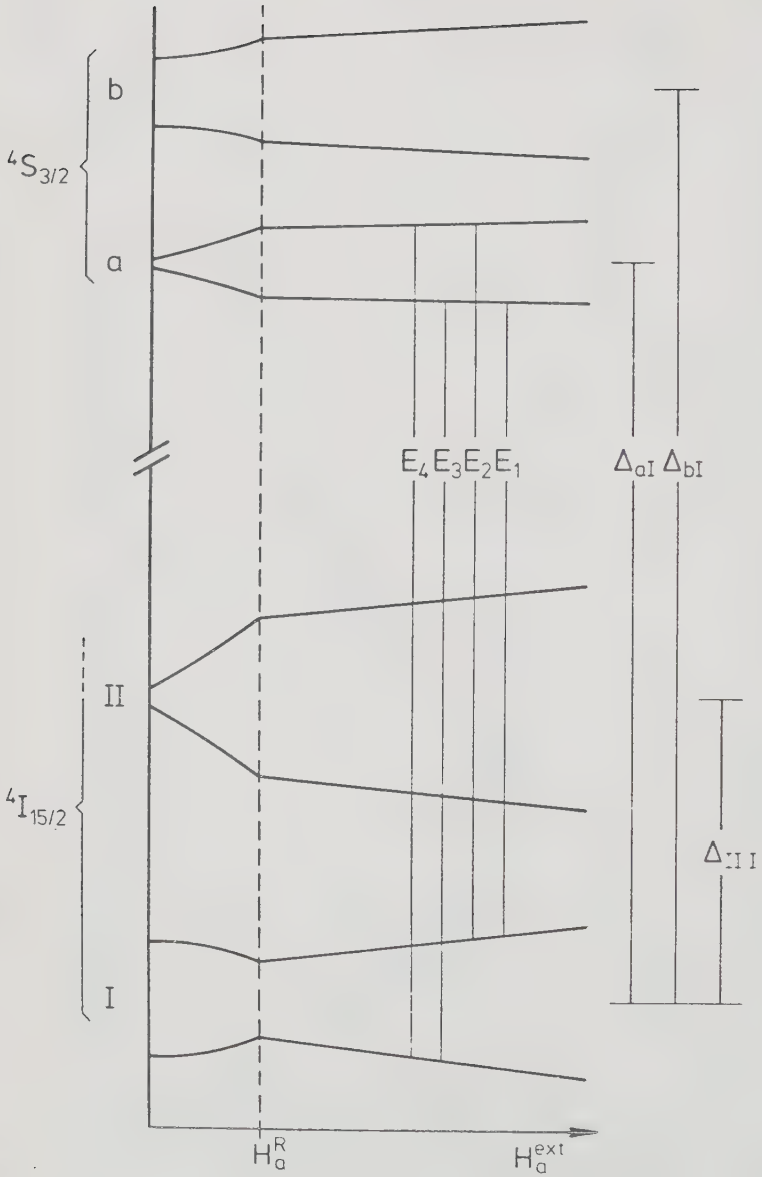

b
$^4S_{3/2}$
a
$E_4 E_3 E_2 E_1$
Δ_{aI} Δ_{bI}
II
$^4I_{15/2}$
Δ_{III}
I
H_a^R
H_a^{ext}

Abb. III-23

4. Theorie der Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_2(F_x)$ und des Phasenübergangs $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2(H \parallel a)$

4.1 Modell

Abbildung III-24 gibt das klassische Modell der $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$-Spinrotation wieder: Die antiferromagnetische Achse des Cr^{3+}-Spinsystems rotiert in der xz-Ebene von der x-Achse bei H = 0 (Γ_4) zur z-Achse bei $H = H_a^R$ (Γ_2). Θ ist der Winkel zwischen der antiferromagnetischen Achse und der z-Achse (Rotationswinkel), Φ ist der Verkantungswinkel der Cr^{3+}-Momente gegen ihre antiferromagnetische Achse. Die Erwartungswerte der magnetischen Momente der Er^{3+}-Ionen rotieren - vom Molekularfeld der Cr-Er-Wechselwirkung "gezogen" - mit zunehmendem Feld H ∥ a von der z-Achse in die xy-Ebene.

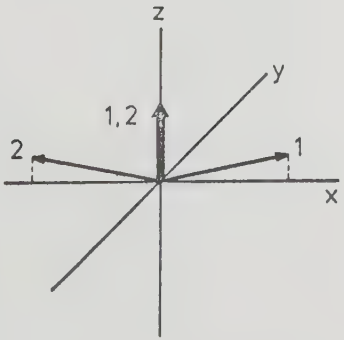
4.2. FREIE ENERGIE, DUBLETT-AUFSPALTUNGEN UND UNTERGITTERMAGNETISIERUNGEN

4.2.1 Cr^{3+}-System

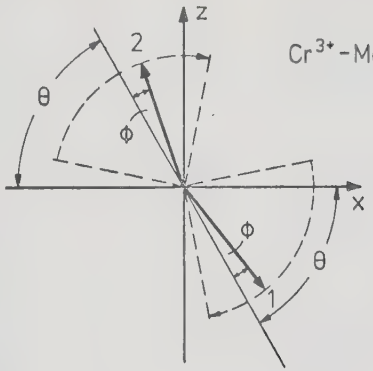
Die Cr^{3+}-Spin-Vektoren sind nach Abb. III-24 durch

$$\vec{S}_1 = S\left[\cos(\Theta-\Phi)\cdot\vec{e}_x - \sin(\Theta-\Phi)\cdot\vec{e}_z\right]$$
$$\vec{S}_2 = S\left[-\cos(\Theta+\Phi)\cdot\vec{e}_x + \sin(\Theta+\Phi)\cdot\vec{e}_z\right] \qquad \text{(III-1)}$$

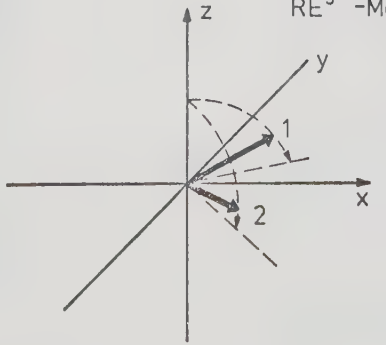
$\Gamma_4(F_z) \longrightarrow \Gamma_2(F_x)$ Spin Rotation



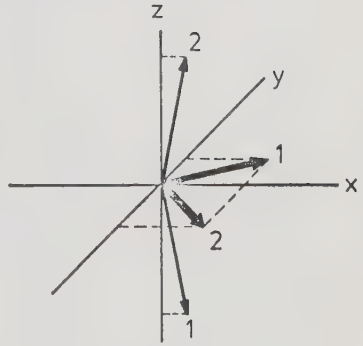
$\Gamma_4\,(F_z)$



Cr^{3+}-Moments



RE^{3+}-Moments



$\Gamma_2(F_x)$

Abb. III-24

und die Freie Energie des Cr-Systems nach Einsetzen von (III-1) in (I-7,8) durch

(III-2)
$$\left\{\begin{aligned} F^{Cr} = {} & (J-I)S^2 + 2IS^2\sin^2\phi \\ & - D_y S^2 \sin 2\phi \\ & + [(\bar{K}_{xx}\cos^2\theta + \bar{K}_{zz}\sin^2\theta)\cos^2\phi \\ & \quad + (\bar{\bar{K}}_{xx}\sin^2\theta + \bar{\bar{K}}_{zz}\cos^2\theta)\sin^2\phi\,]S^2 \\ & + \tfrac{1}{2}K'_{xz}S^2\cos 2\theta\cdot\sin 2\phi \\ & - g\mu_B H S \sin\theta\cdot\sin\phi \end{aligned}\right.$$

mit den neu definierten Konstanten

(III-3)
$$\left\{\begin{aligned} \bar{K}_{\alpha\alpha} &= K'_{\alpha\alpha} + B_{\alpha\alpha} \\ \bar{\bar{K}}_{\alpha\alpha} &= K'_{\alpha\alpha} - B_{\alpha\alpha} \end{aligned}\right.$$

gegeben. Für kleine Winkel ϕ läßt sich schließlich schreiben:

(III-4)
$$\left\{\begin{aligned} F^{Cr} \simeq {} & (J-I)S^2 + \bar{K}_{xx}S^2 \\ & + 2IS^2\cdot\phi^2 \\ & - 2D_y S^2\cdot\phi \\ & + (\bar{K}_{zz} - \bar{K}_{xx})S^2\cdot\sin^2\theta \\ & - g\mu_B H S\cdot\sin\theta\cdot\phi \end{aligned}\right.$$

Bei dieser Näherung wurden in allen nicht isotrop-symmetrischen Wechselwirkungen aufgrund deren Kleinheit gegen die isotrop-symmetrische Wechselwirkung ($J, I \gg D \gg K$) nur Terme bis zur 1. Ordnung in ϕ berücksichtigt. Die Freie Energie hat die Form

$$F^{Cr} = F_o^{Cr} + A_o(\phi) + A_1(\phi)\sin\theta + A_2\sin^2\theta \quad , \tag{III-2'}$$

worin F_o^{Cr} und die Funktionen A_i ($i=1,2,3$) aus dem Vergleich mit (III-2) bzw. (III-3) ersichtlich sind.

Mit Hilfe der Definition von Molekularfeldern H und Energien des magnetischen Momentes $g\mu_B S_o$ in diesen Feldern $E=-g\mu_B S_o H$ läßt sich der winkelabhängige Teil der Freien Energie des Cr-Systems auch anschaulich schreiben

$$\begin{cases} \widetilde{F}^{Cr} = F^{Cr} - (\mathcal{Y}-I)S^2 - \overline{K}_{xx} S^2 \\ \qquad = \left(H_E \cdot \phi^2 - H_D\phi + (H_{Az} - H_{Ax})\sin^2\theta - H\phi\sin\theta\right) g\mu_B S \end{cases} \tag{III-5}$$

$$\begin{cases} E_E = -g\mu_B S \cdot H_E \quad , & H_E = (2I/g\mu_B)\, S \\ E_D = -g\mu_B S \cdot H_D \quad , & H_D = (2D\mathcal{Y}/g\mu_B)\, S \\ E_{Ai} = -g\mu_B S \cdot H_{Ai} \quad , & H_{Ai} = (\overline{K}_{ii}/g\mu_B)\, S \\ E_z = -g\mu_B S \cdot H \quad , & \end{cases} \tag{III-6}$$

4.2.2. RE^{3+}-System

Im Hamiltonian der RE-Ionen berücksichtigen wir neben den magnetischen Wechselwirkungen auch das elektrostatische Kristallfeld:

$$\mathcal{H}^{RE} = \mathcal{H}^{RE\text{-}CF} + \mathcal{H}^{RE\text{-}Cr} + \mathcal{H}^{RE\text{-}RE} + \mathcal{H}^{RE\text{-}Z} \quad , \tag{III-7}$$

und behandeln das magnetische Problem in Störungstheorie 1. Ordnung in der Kristallfeld-Basis, d.h. Nichtdiagonalelemente verschiedener Kramers-Doubletts werden nicht berücksichtigt.
Der Hamiltonian pro RE-Ion i und pro Kramersdoublett α lautet dann:

$$\begin{cases} \mathcal{H}^{RE}_{i\alpha} = -\vec{H}^{t}_{i\alpha} \cdot \overleftrightarrow{g}_{i\alpha} \cdot \vec{S}^{eff} \quad (S^{eff} = \frac{1}{2}) \\ \vec{H}^{t}_{i\alpha} = \vec{H}^{Cr}_{i\alpha} + \vec{H}^{RE}_{i} + \vec{H}^{ext} \end{cases} \quad , \tag{III-8}$$

wobei das vom Cr^{3+}-System verursachte Molekularfeld $\vec{H}^{Cr}_{i\alpha}$ vom Zustand α des RE-Ions abhängt, nicht dagegen aber vom RE^{3+}-Molekularfeld $\vec{H}^{RE}_{i}$, das in Molekularfeldnäherung proportional zur RE^{3+}-Magnetisierung $\vec{m}$ ist:

$$\vec{H}^{RE}_{i} = 2 \sum_{j \neq i} \vec{m}_j \overleftrightarrow{R}_{ij} \quad . \tag{III-8'}$$

Mit diesen Annahmen sind nach dem störungstheoretischen Verfahren [47,59] die Freie Energie F^{RE}, das totale Feld $\vec{H}^{t}$, die Aufspaltung ΔE eines Kramersdoubletts und der Erwartungswert des magnetischen Momentes der RE-Ionen $\vec{m}$ gegeben zu:

$$\begin{cases} F^{RE} = -T \ln \left\{ \sum_{i} 2 \operatorname{ch}\left(\Delta E_i / 2T\right) e^{-\delta_{i1}/T} \right\} \\ \qquad + \frac{1}{2} \left(\vec{m}_1 \overleftrightarrow{f} \vec{m}_1 + \vec{m}_2 \overleftrightarrow{f} \vec{m}_2 \right) + \vec{m}_1 \overleftrightarrow{\ell} \vec{m}_1 \end{cases} \tag{III-9}$$

$$
\left|\begin{aligned}
\Delta E_{i1,2} &= \left| \vec{H}^{t}_{i1,2} \cdot \overleftrightarrow{g}_{i1,2} \right| \\
\vec{H}_{i1,2} &= \vec{H}^{Cr}_{i1,2} + H\vec{e}_a + 2\overleftrightarrow{\lambda}\vec{m}_{1,2} + 2\overleftrightarrow{\ell}\vec{m}_{2,1} \\
\vec{m} &= \sum_i -\partial_{\vec{H}^t_i} F^{RE}_0 \\
&= \frac{1}{2}\sum_i 2\,\mathrm{sh}\left(\Delta E_i/2T\right) e^{-\delta_{i1}/T} \cdot \frac{1}{2}\frac{\partial \Delta E_i}{\partial \vec{H}^t_i}
\end{aligned}\right.
$$

Entsprechend dem Rotationsmodell setzen wir folgende ϑ-Abhängigkeit für die auf die RE-Ionen einwirkenden Molekularfelder an:

$$\text{(III-9')} \qquad \vec{H}^t_{1,2} = \vec{H}^4_{1,2}\cos\theta + \vec{H}^2_{1,2}\sin\theta + H\vec{e}_a \,,$$

wobei die hochgestellten Indizes die magnetischen Konfigurationen Γ_4 und Γ_2 symbolisieren.

Damit ergeben sich für die Aufspaltungen ΔE der Kramers-Doubletts die experimentell zugänglichen Gleichungen

$$\text{(III-9'')} \qquad \Delta E = \left[a^4_o + (a^2_o - a^4_o)\sin^2\theta + a^2_{1a}\sin\theta\cdot H + a_{2a}H^2 \right]^{1/2}$$

mit den a-Faktoren aus der Tabelle I-9A.

4.3. Minimalisierung der Freien Energie

Aus den Minimum-Bedingungen der Freien Energie bezüglich θ und ϕ

$$\text{(III-10)} \qquad F_\theta = F^{Cr}_\theta + F^{RE}_\theta = 0 \,, \quad F_\phi = F^{Cr}_\phi + F^{RE}_\phi = 0$$

ergeben sich folgende Gleichungen für den Gleichgewichts-Verkantungswinkel ϕ und den Gleichgewichts-Rotationswinkel ϑ in Abhängigkeit vom externen Feld H ∥ a und der Temperatur T:

(III-11)
$$\left\{ \begin{aligned} \phi &= \chi_\perp (H_D + H\sin\theta)/(g\mu_B S) - \chi_\perp F_\phi^{RE}/(g\mu_B S)^2 \\ F_\phi^{RE} &= -\frac{1}{2}\sum_i \left(\vec{m}_{1i}\vec{H}_{1i}^{I} + \vec{m}_{2i}\vec{H}_{2i}^{I} \right) \end{aligned} \right.$$

(III-12)
$$\left\{ \begin{aligned} &\left\{ [2\Delta E_A \sin\theta - \chi_\perp (H_D + H\sin\theta)H] + \chi_\perp F_\phi^{RE}/(g\mu_B S)\cdot H \right\} \cos\theta \\ &= \left\{ \left[\tfrac{1}{2}\left(\langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E^4 \rangle \right) - m_a^2 \cdot H \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2\vec{m}_1^4 (\vec{J}+\vec{e})\vec{m}_1^4 - 2\vec{m}_1^2 \vec{J}\vec{m}_1^2 - 2\vec{m}_1^2 \vec{e}\vec{m}_2^2 \right] \sin\theta \right\} \cos\theta \\ &\langle \Delta E \rangle := \frac{1}{Z}\sum_i 2\sinh\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right) e^{-\delta_{ii}/T} \cdot \frac{1}{2\Delta E_i} (\Delta E_i)^2 = \vec{H}^t \cdot \vec{m} \end{aligned} \right.$$

mit den Magnetisierungs-Anteilen $\vec{m}_i$ der RE-Ionen in den Zuständen i und den auf sie wirkenden isotrop-symmetrischen Austauschfeldern $\vec{H}_i^I$ der Cr-RE- Wechselwirkung.

4.4. Diskussion des Modells und Näherungen

Die Gleichung für den Verkantungswinkel ϕ kann in Verbindung mit den Ausdrücken für die Kramers-Doubletts-Aufspaltungen - analog der Behandlung des Phasenübergangs $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ - benutzt werden als implizite Gleichung für die Aufspaltung des Grundzustandes in der Phase Γ_2 bei tiefen Temperaturen. Diese Gleichung ist aber so komplex aufgrund der Anisotropie des g-Tensors und der Molekularfelder, daß ein Lösungsversuch nicht unternommen wurde. Zudem liegen auch keine experimentellen Daten für den Grundzustand in der Konfiguration Γ_2 für T < 20K vor.

Die Gleichgewichtsbedingungen für den Winkel Θ dient im weiteren zur Diskussion der Spin-Rotation $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2 (H \parallel a)$ und zur Berechnung von Übergangstemperaturen $T_R(0)$ im Nullfeld und von kritischen Feldern $H_a^R(T)$, bei denen die Rotation einsetzt bzw. beendet ist. Aus der Gleichung III-12 ist unmittelbar ersichtlich:

(1) Die Spin-Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$ ($\Theta=0$) kann bei gegebener Temperatur T nur im Nullfeld ($H_a=0$) stabil sein.

(2) Im Nullfeld lautet die Gleichgewichtsbedingung für Winkel Θ im Bereich $0<\Theta<\pi/2$:

$$\text{(III-13)} \qquad \begin{cases} 2\Delta E_A = \frac{1}{2}\left[\langle \Delta E^2\rangle_0 - \langle \Delta E^4_0\rangle\right] \\ \qquad + 2\vec{m}_1^4(\vec{f}+\vec{\ell})\vec{m}_1^4 - 2\vec{m}_1^2\vec{f}\vec{m}_1^2 - 2\vec{m}_1^2\vec{\ell}\vec{m}_2^2 \end{cases}$$

Diese Gleichung definiert die Übergangstemperaturen $T_4^R(0)$ und $T_2^R(0)$, bei denen die Phasen Γ_4 bzw. Γ_2 stabil werden.
Im Hochtemperaturbereich kann die RE-RE-Wechselwirkung vernachlässigt werden und die Hochtemperatur-Näherung für die Erwartungswerte $\langle\Delta E\rangle$ benutzt werden:

$$\text{(III-13')} \qquad 2\Delta E_A = \frac{\sum e^{-\delta_{i1}/T_R(0)}\cdot\left[a_{oi}^2 - a_{oi}^4\right]}{\sum e^{-\delta_{i1}/T_R(0)}} \cdot \frac{1}{4T_R(0)} \quad .$$

In dieser Näherung ist nur eine Reorientierungstemperatur definiert: $T_R(0)$. Welche Phase für $T>T_R(0)$ und welche für $T<T_R(0)$ vorliegt, läßt sich an der Freien Energie entscheiden, die in dieser Näherung folgende winkelabhängigen Teile enthält:

$$\text{(III-14)} \qquad \tilde{F} = \left[\Delta E_A - \frac{1}{8T}\,\frac{\sum e^{-\delta_{i1}/T}\left[a_{oi}^2 - a_{oi}^4\right]}{\sum e^{-\delta_{i1}/T}}\right]\sin^2\Theta \quad .$$

Ist ΔE_A für $T \gg T_R(0)$ größer als der RE-Anteil zur Freien Energie, so ist in diesem Temperaturbereich die Phase Γ_4 stabil, und umgekehrt. Da der RE-Anteil im Ordnungsbereich immer positiv ist (Meßergebnisse siehe Tabelle III-11B), mit steigenden Temperaturen aber verschwindet, ist im Fall von $ErCrO_3$ auch ΔE_A positiv,

da die Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$ ($\theta = 0$) im Temperaturbereich $T_N > T > T_{\Gamma_4 \to \Gamma_1}$ vorliegt. Der Ausdruck (III -13') für die Übergangstemperatur wurde für den Fall der Existenz nur eines Kramers-Doubletts auch schon von VEYRET et al.[35] hergeleitet.
Er darf quantitativ nicht überbewertet werden, da er aus der Hochtemperatur-Näherung einer Tieftemperatur-Freien-Energie hergeleitet wurde. Vernachlässigt wurde die Entropie des Cr-Systems.

(3) Liegt im Nullfeld die Phase $\Gamma_4(F_z)$ vor, so wird die Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ stabil beim internen Magnetfeld H_a^R, das der Bedingung genügt:

$$
\begin{aligned}
(\text{III-15}) \qquad & \left[2\Delta E_A - \chi_\perp (H_D + H_a^R) H_a^R\right] + \chi_\perp F_\phi^{RE}/(g\mu_B S) \cdot H_a^R \\
& = \tfrac{1}{2}\left(\langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E^4 \rangle\right) + \left[\frac{1}{2H_E}\left(\vec{m}_1 \vec{H}_1^I + \vec{m}_2 \vec{H}_2^I\right) - m_{1a}\right] H_a^R \\
& \quad + 2\vec{m}_1^4 \left(\overleftrightarrow{J} + \overleftrightarrow{\ell}\right) \vec{m}_1^4 - 2\vec{m}_1^2 \overleftrightarrow{J}_1 \vec{m}_1^2 - 2\vec{m}_1^2 \overleftrightarrow{\ell}\, \vec{m}_2^2 \quad ,
\end{aligned}
$$

wobei alle Erwartungswerte an der Stelle ($\theta = \pi/2$, $H = H_a^R$) zu nehmen sind. Im folgenden wird immer angenommen, daß $2H_E$ groß gegen H^I ist und infolgedessen $F_\phi^{RE}/2H_E$ gegen m_{1a} vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist äquivalent mit der Annahme, daß der Hauptanteil der Cr-Er-Wechselwirkung antisymmetrischen Ursprungs ist: Da der symmetrisch-isotrope Anteil proportional mit ϕ eingeht, müßten schon mit $2H_E$ vergleichbare Felder für die gegenteilige Annahme vorausgesetzt werden.
In allen folgenden Berechnungen wird die ϕ-Abhängigkeit der Cr-RE-Wechselwirkung völlig vernachlässigt, so daß ihre Temperaturabhängigkeit durch die Cr-Untergittermagnetisierung gegeben ist. Da nur für die $\Gamma_4(F_z)$- und $\Gamma_1(0)$-Konfigurationen experimentelle Daten für die RE-RE-Wechselwirkung vorliegen (siehe Analyse des $\Gamma_1 \to \Gamma_4$-Phasenübergangs), wird zusätzlich noch Ising-Charakter entlang der z-Achse für die RE-RE-Wechselwirkung angenommen:

(III-16)
$$\begin{cases} a_0^4 = \left[\Delta \cdot B_{3/2}(T) + \delta\, th\left(\sqrt{a_0^4}/2T\right)\right]^2 \\ a_0^2 = a_0^2(0) \cdot B_{3/2}^2(T) \\ a_{1a}^2 = a_{1a}^2(0) \cdot B_{3/2}(T) \\ a_{2a} = a_{2a}(0) \end{cases}$$

Für den Fall isotroper Wechselwirkung innerhalb des RE-Systems läßt sich unter Benutzung von (III-9) eine implizite Gleichung für die Grundzustandsaufspaltung ΔE^2 in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ angeben:

(III-14)
$$\begin{cases} (\Delta E^2)^2 = g_x^2 \left(H_x^{Cr} + H_x\right)^2 \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{\Delta E^2}{g_x^2 (i+\ell)}}\, th\left(\frac{\Delta E^2}{2T}\right)\right]^2 \\ \qquad + g_y^2 \left(H_y^{Cr} + H_y\right)^2 \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{\Delta E^2}{g_y^2 (i-\ell)}}\, th\left(\frac{\Delta E^2}{2T}\right)\right]^2 \end{cases}$$

Selbst in diesem einfachen Fall (Isotropie der RE-RE-Wechselwirkung) sind sehr viele Parameter involviert, deren Kenntnis noch zu ungenau (Tabelle III-13 : g-Faktoren von Er^{3+} in $ErCrO_3$, $ErFeO_3$ und $GdAlO_3$) bzw. nicht vorhanden ist. Andererseits sind die g_x^2- und g_y^2-Faktoren klein gegen $(g_z)^2$, so daß die Annahme der Ising-Typ-Wechselwirkung angenähert berechtigt erscheint.

4.5. Modell der antisymmetrischen Cr-RE-Wechselwirkung und der Isingtyp-RE-RE-Wechselwirkung

In Tabelle III-10 sind noch einmal der Übersichtlichkeit wegen die sich aus den oben diskutierten Näherungen ergebenden Freie Energie , Dublettaufspaltungen, Re-Untergittermagnetisierungen und Reorientierungsfeld-Gleichungen aufgelistet. Zusätzlich sind die Ausdrücke in ihren Tief- und Hochtemperaturnäherungen niedergeschrieben, wobei wieder nur die winkelabhängigen Anteile berücksichtigt wurden.

In der Hochtemperaturnäherung hat die Freie Energie eine Form, die schon ausführlich von LEVINSON et al.[58] für den Nullfeldfall diskutiert wurde: Eine Spinrotation von $\theta=0$ nach $\theta=\pi/2$ ist nur bei Existenz eines Anisotropieenergie-Beitrages 4. Ordnung in $\sin\theta$ möglich, der im Falle der Orthochromite nur durch die Cr-RE-Wechselwirkung verursacht werden kann, für hohe Temperaturen aber vernachlässigbar ist. Für endliche Felder $H \parallel a$ ermöglicht der lineare Term in $\sin\theta$ für $a_{02}>0$ eine kontinuierliche Spinrotation von $\theta=0$ für $H=0$ nach $\theta=\pi/2$ bei $\alpha = 1/2$ sowohl für diamagnetische ($YCrO_3$) als auch für paramagnetische Selten-Erd-Ionen. In Abbildung III-25 ist die Freie Energie der Selten-Erd-Ionen in der ac-Ebene mit dem Magnetfeld $H \parallel a$ als Parameter dargestellt. Die hohe Anisotropie im Nullfeld veranschaulicht die Abhängigkeit des Auftretens von Phasenübergängen von der RE-Cr-Wechselwirkung. Mit zunehmendem externen Feld wird die Anisotropie verringert, da die Zeemanenergie der RE-Ionen, die in allen Phasen dieselbe ist, die Zeemanenergie im Cr-Molekularfeld überwiegt. Die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung des ferromagnetischen Momentes des Cr-Untergitters an, d.h. die Minimumwinkel θ , für den Fall vernachlässigbarer Freier Energie der Cr-Ionen.

TABELLE III-10:
FREIE ENERGIE, DUBLETTAUFSPALTUNGEN, MAGNETISIERUNGEN
UND REORIENTIERUNGSFELDGLEICHUNGEN

$$F^{Cr} = -\tfrac{1}{2}\chi_\perp (H_D + H\sin\theta)^2 + \Delta E_A^{Cr}\sin^2\theta$$

$$F^{RE} = -T\ln\left\{\sum_i 2\cosh(\Delta E_i/2T)\, e^{-\delta_{in}/T}\right\} + (j+\ell)(m^4)^2$$

$$\Delta E = |\vec{H}^t \cdot \vec{g}| = \left[a_o^4 + (a_o^2 - a_o^4)\sin^2\theta + a_{1a}^2 \sin\theta \cdot H + a_{2a}(H)^2\right]^{1/2}$$

$$\vec{H}^t = \vec{H}^{Cr} + 2(j+\ell)\, m^4 \vec{e}_c + H\vec{e}_a$$

$$\vec{H}^{Cr} = \vec{H}_{AS}^4 \cos\theta + \vec{H}_{AS}^2 \sin\theta$$

$$m^4 = (1/z)\sum_i 2\sinh(\Delta E_i/2T)\, e^{-\delta_{in}/T}\, \frac{\Delta E_i^4}{\Delta E_i}\, \frac{1}{2} g_c \cdot \cos\theta$$

$$\Delta E^4 = g_c\left[H_{AS}^4 + 2(j+\ell)m^4\right]$$

$$m_a^2 = (1/z)\sum_i 2\sinh(\Delta E_i^2/2T)\, e^{-\delta_{in}/T}\, \frac{1}{\Delta E_i^2}\, \frac{a_{1a,i}^2}{4}$$

$$H_a^R: \quad 2\Delta E_A - \chi_\perp (H_D + H_a^R) H_a^R$$
$$= \left[1/2 \cdot (\langle \Delta E^2\rangle - \langle \Delta E^4\rangle) - m_a^2 H_a^R + 2(j+\ell)(m^4)^2 - \right]_{H_a^R}$$

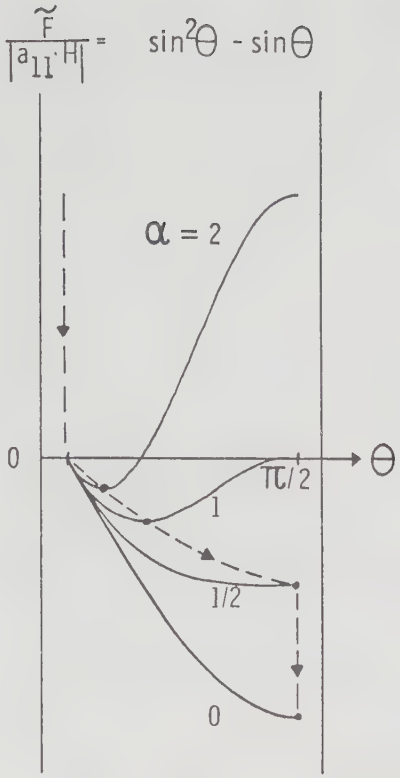
HT:
$$F = (A_{02} + A_{22} H^2)\sin^2\theta + A_{11} \cdot H \sin\theta$$

$$\left.\begin{aligned} A_{02} &= \Delta E_A - (1/8T)\langle a_o^2 - a_o^4\rangle_{HT} \\ A_{22} &= -\chi_\perp/2 - (1/8T)\langle a_{2a}\rangle_{HT} \\ A_{11} &= -\chi_\perp H_D - (1/8T)\langle a_{1a}^2\rangle_{HT} \end{aligned}\right\} \alpha := \frac{A_{02} + A_{22} H^2}{|A_{11}|\, H}$$

$$F_\theta|_{H_a^R} = \left[A_{11} H + 2(A_{02} + A_{22}(H_a^R)^2)\right] = 0$$

TT:
$$F = F^{Cr} - \left(\frac{\Delta E_\perp}{2}\right) + (j+\ell)\left(g_c^2/4\right)\left(\frac{\Delta E_\perp^4(0)}{\Delta E_\perp}\right)^2 \quad (\perp = \text{Grund-Dublett})$$

$$F_\theta|_{H_a^R} = 2\Delta E_A - \chi_\perp (H_D + H_a^R) H_a^R$$
$$- \frac{a_o^2 - a_o^4 + (1/2) a_{1a} H_a^R}{2\Delta E^2(H_a^R)} + (j+\ell)(g_c^2/4)\left(\frac{\Delta E^4(0)}{\Delta E^2(H_a^R)}\right)^2$$


$\frac{\tilde{F}}{|a_{11} \cdot H|} = \sin^2\Theta - \sin\Theta$
$\alpha = 2$
0
$\pi/2$
Θ
1
1/2
0

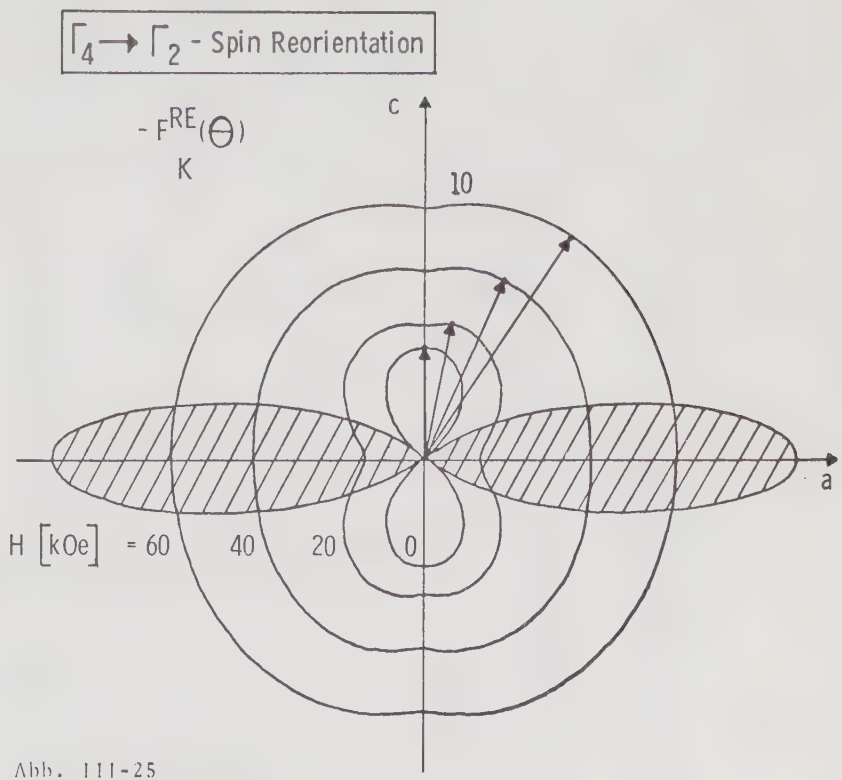

$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ - Spin Reorientation
$-F^{RE}(\Theta)$
K
c
10
a
H [kOe] = 60
40
20
0

Abb. III-25

5. Quantitative Auswertung der Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

Bei den tiefen Temperaturen T=1.8K und 4.2K hat $ErCrO_3$ im Nullfeld die Konfiguration $\Gamma_1(0)$. Es wird angenommen, daß diese Konfiguration auch bei endlichen Feldern H ∥ a im Tieftemperaturbereich $T \leq T_{14}^R(0)$ stabil bleibt. Die Auswertungen der Zeemanaufspaltungen (Abbildungen III-5,6) wurden mit Hilfe der Formeln der Tabelle I-9A, in denen die Nullfeldaufspaltungen a_o^1 und die g-Faktoren a_{2a} Konstanten sind, vorgenommen. Die Dublettaufspaltungen bei T=77.3K wurden im Feldbereich $H \geq H_a^R$ nach den Zeemanformeln der Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ der Tabelle I-9A gefittet. Diese Splitting-Formeln setzen die Vernachlässigbarkeit der Wechselwirkung innerhalb des RE-Systems voraus. Diese Voraussetzung ist für hohe Temperaturen sicherlich gut erfüllt. Zusätzlich aber bedeutet die Feldunabhängigkeit der a-Parameter noch die Vernachlässigbarkeit der Cr-Suszeptibilität, die in den Verkantungswinkel ϕ und damit in die isotrop-symmetrische Cr-RE-Wechselwirkung eingeht. Die Ergebnisse der Auswertung der Aufspaltungen unter den genannten Näherungen sind in der Tabelle III-11 zusammengefaßt.

Generell gilt für die Abbildungen III-19 bis III-23 des Zeemaneffektes H ∥ a: Die im Bereich der Spinrotations-Phase ($0 \leq H \leq H_a^R$) durch die Meßpunkte gelegten Kurven sind lediglich mit der Hand gezogene Ausgleichskurven. Alle anderen Kurven geben den oben beschriebenen Fit wieder, mit Ausnahme der Kurven für T=20.4K. Für T=77.3K wurde der Fit für $H \geq H_a^R$ auf H=0 extrapoliert, um den Verlauf des Zeemaneffektes für die Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ im gesamten Feldbereich zu zeigen. Die in den Abbildungen des Zeemaneffektes bei T=20.4K eingezeichneten gestrichelten Kurven entsprechen den auf T=20.4K mittels der in den Formeln III-16 angenommenen Temperaturabhängigkeit (nur Cr-RE-Wechselwirkung in der Phase $\Gamma_2(F_x)$) umgerechneten T=77.3K - Werten. Die Übereinstimmung ist so gut, daß die diskutierten Näherungen gerechtgertigt erscheinen.

TABELLE III-11A: Er^{3+} in $ErCrO_3$; Wechselwirkungsenergien Δ_o und g_a-Faktoren der Dubletts $^4I_{15/2}$ und $^4S_{3/2}$ in den Phasen $\Gamma_1(0)$, $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_2(F_x)$.

Zustand			$^4I_{15/2}$(I)		$^4I_{15/2}$(II)		$^4S_{3/2}$(a)		$^4S_{3/2}$(b)	
T [K]	Phase	Übergang	Δ_o [cm^{-1}]	g_a [μ_B]	Δ_o [cm^{-1}]	g_a [μ_B]	Δ_o [cm^{-1}]	g_a [μ_B]	Δ_o [cm^{-1}]	g_a [μ_B]
1.8	$\Gamma_1(0)$	Ia					1.11	2.92		
		Ib							2.68	4.23
1.5	$\Gamma_1(0)$	Ia					1.19	2.87		
		Ib							2.89	4.08
4.2	$\Gamma_1(0)$	Ia	8.92	2.73			1.22	3.00		
		Ib	8,98	2.53					2.98	4.44
4.2	$\Gamma_1(0)$	Ia	9.02	2.09			1.13	2.90		
		Ib							2.89	4.35
			8.97(±.05)				1.16(±.05)		2.86(±.15)	
77.3	$\Gamma_2(F_x)$	Ia	2.40	4.10			3.76	3.64		
		Ib								
		IIa			6.50	5.50	3.00	2.24		
		IIb			6.13	6.27			4.58	4.00
					6.3 (±.2)	5.9 (±.4)	3.4 (±.4)			
								2.9 (±.2)		4.2 (±.2)

TABELLE III-11B: Er^{3+}-Wechselwirkungsparameter in den Phasen $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_2(F_x)$ bei T = 77.3 K.

Zustand	$^4I_{15/2}$(I)	$^4I_{15/2}$(II)	III	IV	V
a_o^4 [K^2]	59.3(±3.4)	1.3(±1.0)			
a_o^2 [K^2]	11.9(±.7)	82.6(±3.0)			
a_{1a}^2 [K^2/kOe]	2.21(±.12)	2.42(±.01)			
a_{2a} [K^2/kOe^2]	.076(±.005)	.157(±.004)			
δ_{iI} [K]	0	66.3	163.4	245.0	302.9

6. Magnetisierung $M_a^2(0)$ und Cr^{3+}-Parameter

Zur Beschreibung des Temperaturverhaltens des Reorientierungsfeldes H_a^R ist die Kenntnis der Anisotropieenergie ΔE_A, der Suszeptibilität $\chi_\perp$ und des antisymmetrischen Austauschfeldes H_D des Cr^{3+}-Systems notwendig. Der Verkantungswinkel $\phi^2(0)$ und damit $\chi_\perp H_D$ läßt sich aus dem Beitrag des Cr^{3+}-Untergitters zur Gesamtmagnetisierung $M_a^2(0)$ parallel zur a-Achse in der Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ bestimmen:

(III-18)
$$\begin{cases} m_a^{2Cr}(0) = (g\mu_B S)\,\phi^2(0) = \chi_\perp H_D(0)\cdot B_{3/2}(T) \\ m_a^{2Er}(0) = \frac{1}{Z}\sum_i 2\,\mathrm{sh}\left(\Delta E_1^2(0)/2T\right) e^{-\delta_{i1}/T}\cdot\frac{1}{2\,\Delta E_1^2(0)}\cdot\frac{a_{2ai}^2}{2}\,. \end{cases}$$

Von den von HOLMES et al.[69] veröffentlichten Daten für $M_a^2(0)$ wurde der Er^{3+}-Beitrag, der nach (III-18) unter Benutzung der optisch bestimmten Er^{3+}-Parameter (Tabelle III-11) berechnet wurde, abgezogen und der resultierende Cr^{3+}-Anteil mit der in

(III-18) angenommenen Temperaturabhängigkeit des antisymmetrischen Austauschfeldes H_D gefittet. Abbildung III-26 zeigt die von HOLMES et al.[69] gemessenen Daten $M_a^2(0)$, den von uns berechneten Er^{3+}-Beitrag und den resultierenden Fit für die Gesamtmagnetisierung $M_a^2(0)$. Aus der Suszeptibilität $\chi_a^2(0)$ läßt sich $\chi_\perp$ ermitteln: Unter Benutzung der Hochtemperatur-Näherung für die Suszeptibilität der Er^{3+}-Ionen (Tabelle I-10) und den Werten von HOLMES et al.[69] ergibt sich der in der Tabelle III-12 angegebene Wert für $\chi_\perp$. Zusätzlich sind in der Tabelle III-12 die entsprechenden Daten für $YCrO_3$ (JACOBS[20], SANINA[19] und TSUSHIMA[36]) enthalten. Beim Vergleich der $YCrO_3$- mit den $ErCrO_3$-Daten fallen die sich um eine Zehnerpotenz unterscheidenden Werte für $\chi_\perp$ auf. Der von uns ermittelte Wert entspricht unter der Annahme, daß der isotrope Cr-RE-Austausch nicht zu $\chi_\perp$ beiträgt, einem isotropen Austauschfeld des Cr-Systems von H^E=200kOe und ist viel zu klein.

TABELLE III-12: Cr^{3+}-Parameter für $ErCrO_3$ und $YCrO_3$.

$ErCrO_3$	ΔE_A [K]	$\chi_\perp$ [μ_B/kOe]	$\chi_\perp \cdot H_D(0)$ [μ_B]
HOLMES[69] (Magnetisierung)	-	-	.10
Diese Arbeit (Optik + Magnetisierung)	-	$7(\pm1)\ 10^{-3}$	.15(±.01)
$YCrO_3$			
JACOBS[20] (Magnetisierung)	.18	$6.6\ 10^{-4}$	.040
SANINA[19] (Magnetisierung)	.20	$7.4\ 10^{-4}$	.055
TSUSHIMA[36] (HT-Suszeptibilität und T_N)	-	$8.9\ 10^{-4}$	-

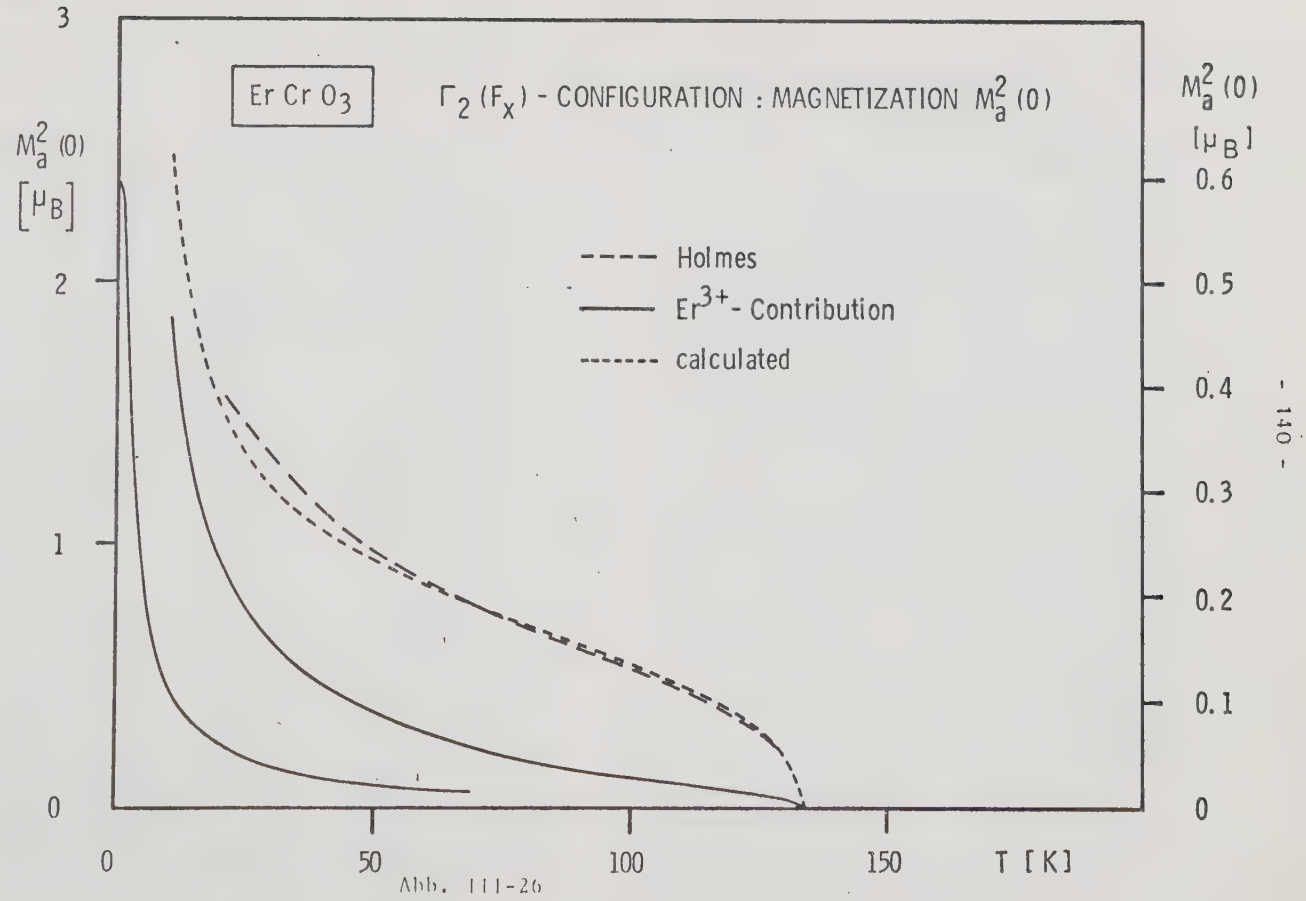

Er Cr O3
Γ2 (Fx) - CONFIGURATION : MAGNETIZATION M2a (0)
M2a (0) [μB]
M2a (0) [μB]
Holmes
Er3+- Contribution
calculated
3
2
1
0
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
50
100
150
T [K]

Abb. III-26

7. Beschreibung des Temperaturverhaltens des Reorientierungsfeldes H_a^R

Abbildung III-27 gibt das Phasendiagramm $H_a^R(T)$ wieder. Eingezeichnet sind die Meßwerte von HOLMES et al.[69] und VEYRET et al.[35], und die beiden optisch bestimmten Meßwerte. Im Temperaturbereich $T_N \geqslant T \geqslant 50K$ ist H_a^R proportional zur Brillouin-Funktion $B_{3/2}(T)$ des Cr^{3+}-Untergitters. Die Proportionalitätskonstante ist gegeben zu 5,5(±0.1)10e. Die implizite Gleichung für $H_a^R(T)$ lautet:

(III-19)
$$F_\theta^{Cr}\big|_{\pi/2} = -F_\theta^{RE}\big|_{\pi/2}$$

$$F_\theta^{Cr}\big|_{\pi/2} = 2\Delta E_A - \chi_\perp (H_D + H_a^R) H_a^R - \left\{ 2\Delta E_A(0) - \chi_\perp [H_D(0) + H_a^R/B_{3/2}] \cdot H_a^R/B_{3/2} \right\} (B_{3/2})^2$$

$$-F_\theta^{RE}\big|_{\pi/2} = \frac{1}{2}\left[\langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E^4 \rangle\right] - m_a^2 H_a^R + \frac{B^4}{2}\left[\frac{2}{a_{fc}} m_c^4\right]^2$$

Mit der in dieser Gleichung angenommenen Temperaturabhängigkeit der Cr^{3+}-Parameter ist in unserem Modell die Funktion $-F_\theta^{RE}\big|_{\pi/2}/(B_{3/2})^2$ ein Polynom 2. Grades in $(H_a^R/B_{3/2})$. Wir haben die Funktion mit den optisch bestimmten Wechselwirkungs- und g-Parametern der Dubletts I und II (Tabelle III-11) berechnet. Der Fit entsprechend (III-19) liefert allerdings unphysikalische Ergebnisse: $2\Delta E_A = 0.40K$, $\chi_\perp H_D(0) = 1.9\ _B(!)$, $H_D = -32$ kOe, $H_E = -25$ kOe(!). Benutzt man den mit Hilfe der Optikdaten aus den Magnetisierungsmessungen von HOLMES et al.[69] ermittelten Wert für $H_D(0)$ (Tabelle III-12), so erhält man ebenfalls unphysikalische Ergebnisse: $2\Delta E_A = 0.06K$, $H_E = 140$ kOe(!).

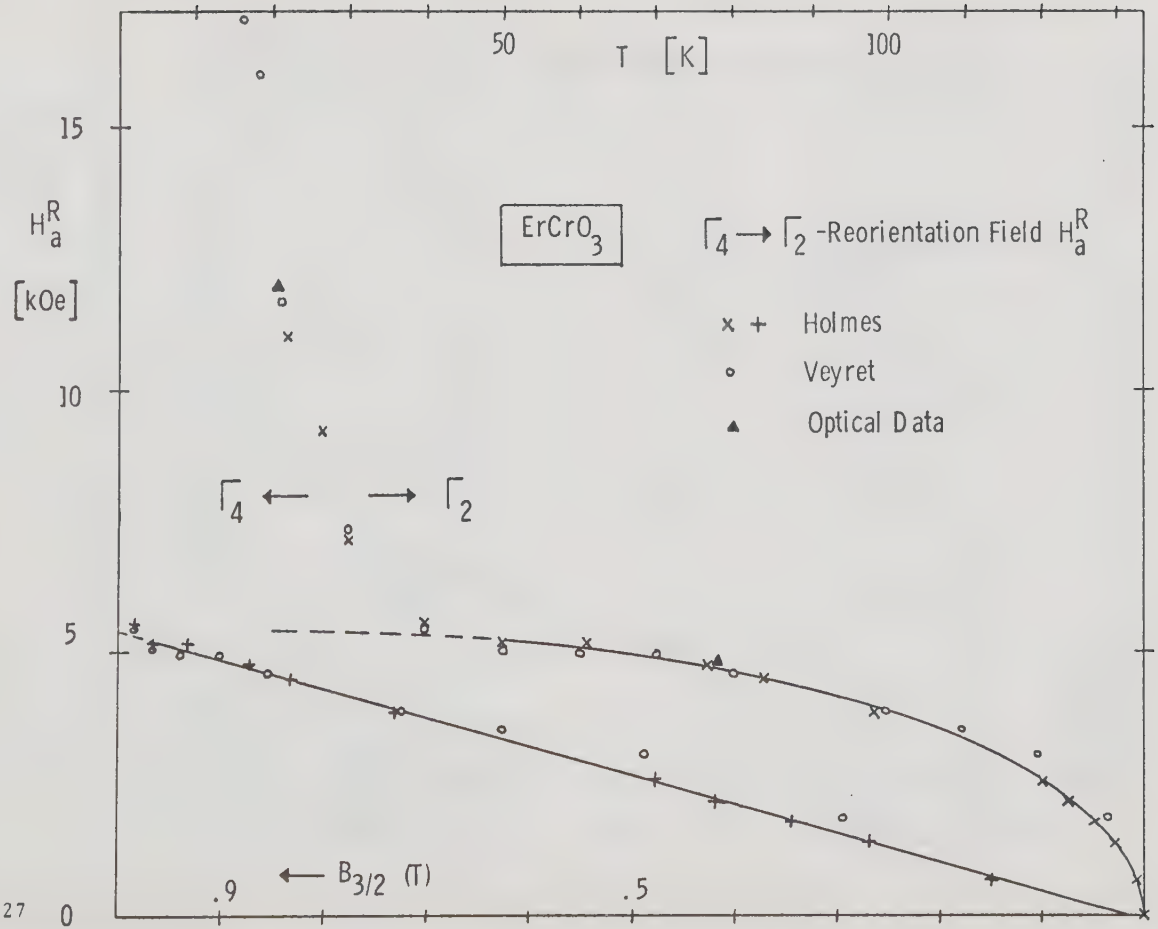

50
T [K]
100
15
H_a^R
[kOe]
10
5
0
$ErCrO_3$
$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ -Reorientation Field H_a^R
Holmes
Veyret
Optical Data
Γ_4 ⟵ ⟶ Γ_2
.9
⟵ $B_{3/2}$ (T)
.5

Abb. III-27

8. Diskussion

Der absolut unbefriedigende Versuch, die Phasengrenze $H_a^R(T)$ quantitativ zu beschreiben, hat vermutlich im wesentlichen zwei Ursachen:

1. Die Vernachlässigung thermischer Effekte im Cr-System (Entropie);
2. Die Annahme, daß die Er^{3+}-Er^{3+}-Wechselwirkung Ising-Charakter ($\parallel c$) hat. Mindestens die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verschwindet nicht in der Phase $\Gamma_2(F_x)$

Weitere Ursachen können in der angenommenen Temperaturabhängigkeit der Cr^{3+}-Parameter (Gleichung III-19) und in der Vernachlässigung des isotrop-symmetrischen Cr-Er-Austausches liegen.

TABELLE III-13: g-Tensor-Parameter von Er^{3+} in $ErCrO_3$, $ErFeO_3$ und $GdAlO_3$.

Zustand	g_c [μ_B]	g_x [μ_B]	g_y [μ_B]	φ [°]	g_a [μ_B]	g_b [μ_B]
Er^{3+} in $ErCrO_3$ [83]						
$^4I_{15/2}$(I)	5.8	2.6	1.6	-40	2.24	2.07
Er^{3+} in $ErFeO_3$ [72]						
$^4I_{15/2}$(I)	5.76	1.2	4.5	40	3.04	3.53
$^4I_{15/2}$(II)	1.78	4.1	.7	50	2.69	3.17
Er^{3+} in $GdAlO_3$ [84]						
$^4I_{15/2}$(I)	5.83	5.25	1.59	37.5	4.28	3.44
$^4S_{3/2}$(a)	.39	2.42	.67	49	1.67	1.65
$^4F_{9/2}$(a)	.48	4.68	0	51	2.95	3.53
Er^{3+} in $ErCrO_3$ diese Arbeit)						
$^4I_{15/2}$(I)					2.05	1.55
" (II)					2.95	-
$^4S_{3/2}$(a)					1.47	2.15
" (b)					2.00	-

D. $ErCrO_3$: ZUSAMMENFASSUNG

Im Falle von $ErCrO_3$ ist die bisher ausführlichste Messung und Analyse der Wechselwirkungsenergien eines Selten-Erd-Ions in allen drei magnetischen Phasen $\Gamma_1(0)$, $\Gamma_4(F_z)$ und $\Gamma_2(F_x)$ und der ausführlichste Versuch, die makroskopischen Daten Magnetisierung, Suszeptibilität und spezifische Wärme mit den optisch-mikroskopischen Daten zu reproduzieren, durchgeführt worden. Die Übereinstimmung ist für die Phasen $\Gamma_1(0)$ und $\Gamma_4(F_z)$ befriedigend, wenn man von der Suszeptibilität absieht, für die mehr und genauere Daten wünschenswert sind. Die Ergebnisse für die Phase $\Gamma_2(F_x)$ sind bruchstückhaft und unbefriedigend. Die Kenntnis von $H_a^R(T)$, $M_a^2(0)$ und $\chi_a^2(0)$ sowie der optischen Daten bis zu $T\approx 0$ herunter sind notwendig für eine genaue Analyse.

Bezüglich der Analyse der Wechselwirkungsenergie nach isotrop-symmetrischen und antisymmetrischen Anteilen kann hier die Aussage gemacht werden, daß sie vergleichbar sind. Erst eine genauere Kenntnis der Er-Er-Wechselwirkungen (Untersuchung von Er^{3+} in $ErAlO_3$) oder der isolierten Er-Cr-Wechselwirkung (Er^{3+} in $YCrO_3$) können quantitativen Aufschluß geben.

IV. $HoCrO_3$: Optische Absorptionsspektroskopie und Theorie der Phase $\Gamma_2(F_x)$ und des feldinduzierten Phasenübergangs $\Gamma_2(F_x) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ (H ∥ b).

1. Einführung

Die Cr-Untergitter in $HoCrO_3$ ordnen bei der Neel-Temperatur T_N = 140 K antiferromagnetisch. Neutronenbeugungsuntersuchungen[15,39] haben ergeben, daß die $\Gamma_2(F_x)$-Konfiguration im Ordnungsbereich vorliegt. Magnetisierungsmessungen am Pulver[15] haben zu der Vermutung geführt, daß bei T = 12 K eine kooperative Ordnung der Ho^{3+}-Momente eintritt. Messung der spezifischen Wärme[24] und sorgfältige Messungen der spontanen Magnetisierung und der Suszeptibilitäten[40] am Einkristall zeigten im Gegensatz dazu kein Indiz für eine Ordnung der Selten-Erd-Ionen. Die Magnetisierungs- und Suszeptibilitäts-Messungen wurden von HORNREICH[40] interpretiert mit Hilfe der Austauschwechselwirkung zwischen den Cr^{3+}- und den Ho^{3+}-Ionen, die den Grundzustand der Ho^{3+}-Ionen im Kristallfeld besetzen. Das von HORNREICH[40] vorgeschlagene Termschema ist in Abbildung IV-1 wiedergegeben: Die beiden energetisch niedrigsten Kristallfeld-Singuletts I und II des $^5I_8$-Multipletts des freien Ho^{3+}-Ions bilden ein "zufälliges" Dublett mit dem Abstand D im paramagnetischen Bereich. Die nächsthöheren Kristallfeldzustände befinden sich weit entfernt im Abstand δ. In der geordneten Phase $\Gamma_2(F_x)$ wird der Abstand der beiden Singuletts (im folgenden auch Grunddublett genannt) größer aufgrund der Ho-Cr-Wechselwirkung. Das Molekularfeld dieser Wechselwirkung $\vec{H}^{Cr}$ am Orte der Ho-Ionen ist in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ in der ab-Ebene orientiert (Tabelle I-7), woraus folgt, daß die Singuletts ungleiche Symmetrie besitzen. Die Parameter der Kristallfeldaufspaltung D, der Ho-Cr-Wechselwirkung $\Delta = (\vec{g} \cdot \vec{H}^{Cr})$ und des g-Vektors $\vec{g}$ des Grunddubletts sind von HORNREICH[40] bestimmt worden und werden im Zusammenhang mit unseren Ergebnissen der Optischen Spektroskopie diskutiert.

Im Termschema (Abb. IV-1) sind die beobachteten Übergänge zu den optisch angeregten Kristallfeldzuständen des $^5F_5$-Multipletts sowie der Zeemaneffekt H ∥ b im Grunddublett und im angeregten Dublett (a,b) für die zwei magnetisch verschiedenen Ho^{3+}-Untergitterplätze schematisch skizziert (Tabelle I-9B).

Im Fall von $HoCrO_3$ hat man ein Beispiel für das Phänomen des Singulett-Singulett-Magnetismus, das schon von BIDAUX[60] und COOPER[66,67,68] theoretisch untersucht wurde. Hier tritt allerdings das zusätzliche Problem der Ho-Cr-Wechselwirkung hinzu, das die exakte Lösung selbst in Molekularfeldnäherung erschwert.

2. Experimentelles

Die optischen Messungen wurden an c [110] - und ab-Plättchen durchgeführt. Im Falle von $HoCrO_3$ wurden zusätzlich Magnetisierungsmessungen H ∥ b ausgeführt. Benutzt wurde dazu ein "Vibrating-Sample-Magnetometer" (Princeton Applied Research).

Orientierungs- und Anzeigegenauigkeit des Magnetometers führten zu einem Gesamtfehler für das magnetische Moment von ±3%.

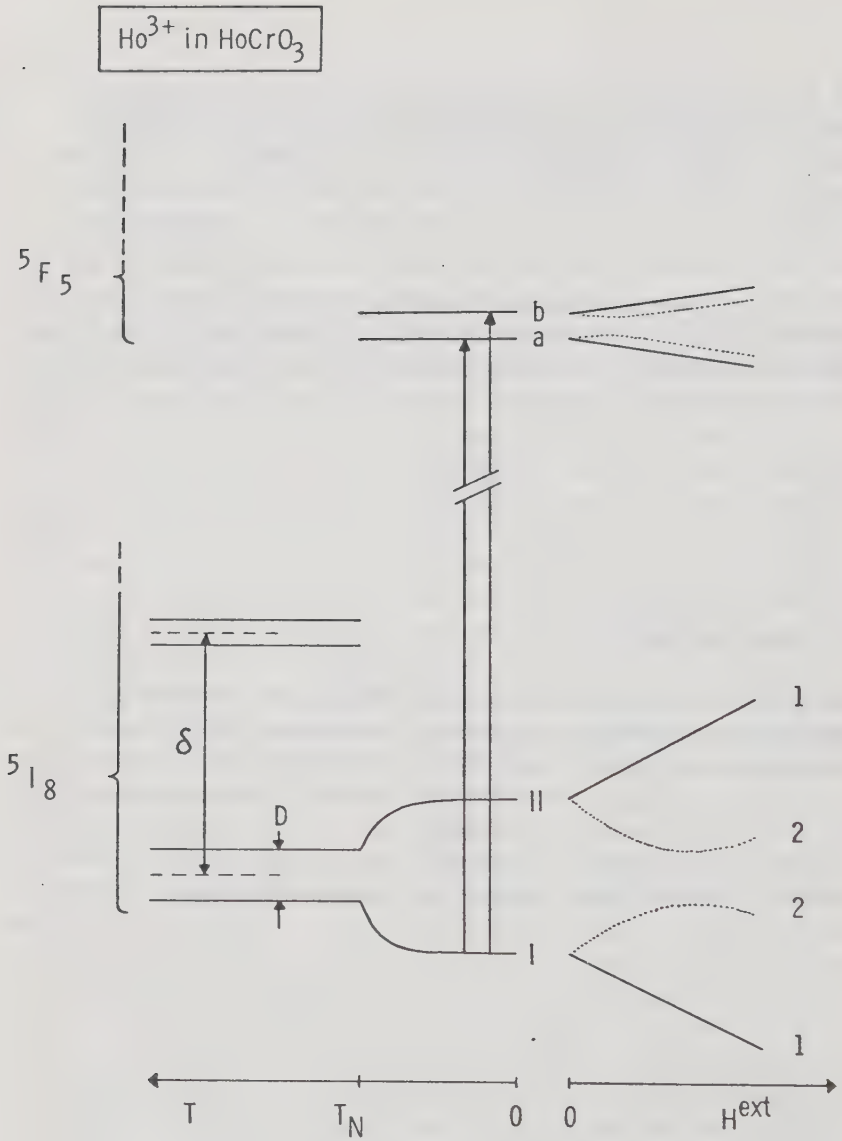


Abb. IV-1

3. Experimentelle Ergebnisse der optischen Absorptionsspektroskopie des $^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$-Übergangs

3.1. Ergebnisse für die angeregten Zustände $^5F_5$

Abbildung IV2 zeigt ein Übersichts-Absorptionsspektrum von $\lambda = 7500$ Å bis $\lambda = 6000$ Å bei T = 1.8K. Es ist das Spektrum eines ab-Plättchens; die Transmissionsachse ist die c-Achse des Kristalls ($\vec{k} \parallel \vec{c}$),und die Polarisationsrichtung ist parallel zur a-Achse ($\vec{E} \parallel \vec{a}$). Im Wellenlängenbereich zwischen 7300 Å und 7150 Å sind Absorptionen des Cr^{3+}-Systems zu beobachten: Der Exzitonen-Übergang (R) mit seinen breiten Magnonen-Seitenbändern. Die breiten Absorptionen auf der hochenergetischen Seite der Magnon-Exziton-Übergänge zwischen 7150 Å und 6700 Å sind vermutlich Seitenbänder mit vibronischem Charakter. Zwischen 6500 Å und 6400 Å sind die scharfen Absorptionen der Übergänge vom Grundzustand G zu den Kristallfeldkomponenten des $^5F_5$-Zustandes der Ho^{3+}-Ionen zu sehen. Obwohl wir primär nur an den Eigenschaften des Grund-Dubletts interessiert sind, muß eine Analyse der Eigenschaften der Zustände des $^5F_5$-Multipletts vorgenommen werden, um das Grundzustandsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und externen Feldern aus den Übergangsenergien zu ermitteln. Deshalb wurden die Nullfeldspektren aller $^5F_5$-Übergänge im Temperaturbereich 150 K $\triangleq$ T $\triangleq$ 1.8 K und die Zeeman-Spektren aller Übergänge für H $\parallel$ c und H $\parallel$ a bei T = 1.8K und für H $\parallel$ b bei T = 1.8K , 4.2K, 15.1K und 54.9K vermessen.

Die Abbildungen IV3-A und IV3-B zeigen die $^5I_8(I) \rightarrow {}^5F_5$-Übergänge für die zwei Richtungen des Wellenvektors $\vec{k} \parallel \vec{ab}$ bzw. $\vec{k} \parallel \vec{c}$ und die verschiedenen Polarisationsrichtungen $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \parallel [110]$ bzw. $\vec{E} \parallel \vec{b}$ und $\vec{E} \parallel \vec{a}$. Die (2J+1) = 11 Kristallfeldkomponenten des $^5F_5$-Zustandes gruppieren sich in die "zufälligen" Dubletts (a,b), (c,d), (e,f), (h,i) und (j,k) und das Singulett (g). Die starken Übergänge sind von Satelliten-Linien begleitet,

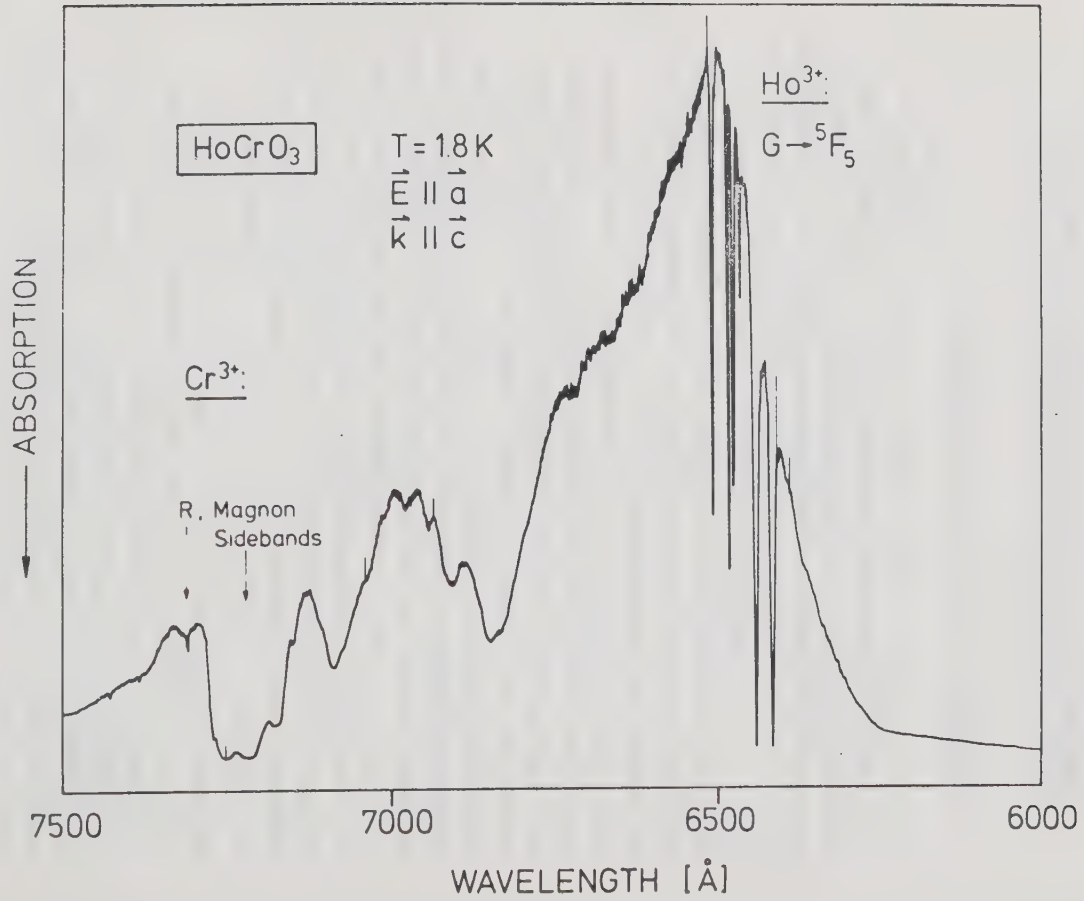

HoCrO3
T = 1.8 K
E ∥ a
k ∥ c
Ho3+:
G → 5F5
Cr3+:
R, Magnon
Sidebands
ABSORPTION
7500
7000
6500
6000
WAVELENGTH [Å]

Abb. IV-2

denen in dieser Arbeit keine Beachtung geschenkt wurde. Die scheinbare große Breite der starken Übergänge ist lediglich eine Folge ihrer Intensität (Durchabsorption). In Tabelle IV-1 sind die charakteristischen Züge des Polarisationsverhaltens der $\rightarrow {}^5F_5$-Übergänge zusammengefaßt. Auffällig ist das unterschiedliche Verhalten für $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$ und für verschiedene Orientierungen des Polarisationsvektors in der ab-Ebene. In den abgebildeten Zeeman-Spektren $\vec{H} \parallel \vec{b}$ (Abbildung IV-4) sind für die einzelnen Übergänge diejenigen Polarisationsrichtungen ausgewählt worden, mit denen die betreffenden Übergänge am günstigsten zu beobachten sind. Beim Zeemaneffekt mit H ∥ b tritt ein drastischer Effekt auf bei Feldern H ≃ 20 kOe: Bei niedrigeren Feldern ist deutlich eine Trennung der beiden Untergitter - gemäß dem Termschema von Abbildung IV-1 - zu beobachten. Dieses "Site-Splitting" verschwindet bei höheren Feldern. Diesen Effekt beschreiben wir als Phasenübergang $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ (H ∥ b) in den folgenden Abschnitten ausführlich. Die Mittelwerte aller Messungen der Nullfeldenergien in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ sind in der Tabelle IV-2 enthalten.

In der Γ_2-Phase sind die Dublett-Komponenten des ${}^5F_5$-Multipletts nicht notwendig Eigenzustände des Reflexionsoperators der C_{1h}-Punktsymmetriegruppe, da das Cr-Ho-Austauschfeld in der ab-Ebene liegt und Zustände ungleicher Symmetrie mischen kann. Aus diesem Grund dient die Zeeman-Messung mit H ∥ c zur Entscheidung darüber, welche Dubletts aus Komponenten gleicher bzw. ungleicher Symmetrie bestehen. Die Tabelle IV-4 enthält die gemessenen g-Faktoren: Die Paare (a,b), (h,i) und (j,k) sind Paare ungleicher Symmetrie, (c,d) und (e,f) sind Paare gleicher Symmetrie. Die Paare ungleicher Symmetrie spalten dann in Feldern $\vec{H} \parallel \vec{ab}$ weiter auf, wie es auch anhand der g_a- und g_b-Faktoren in Tabelle IV -4 zu entnehmen ist. Die Paare gleicher Symmetrie (c,d) und (e,f) und das Singulett (g) weisen für Felder $\vec{H} \parallel \vec{ab}$ eine geringe Verschiebung auf, die nicht identisch ist mit der Zeeman-Shift des Grundzustandes. Die Erklärung dafür vermuten wir in der relativ

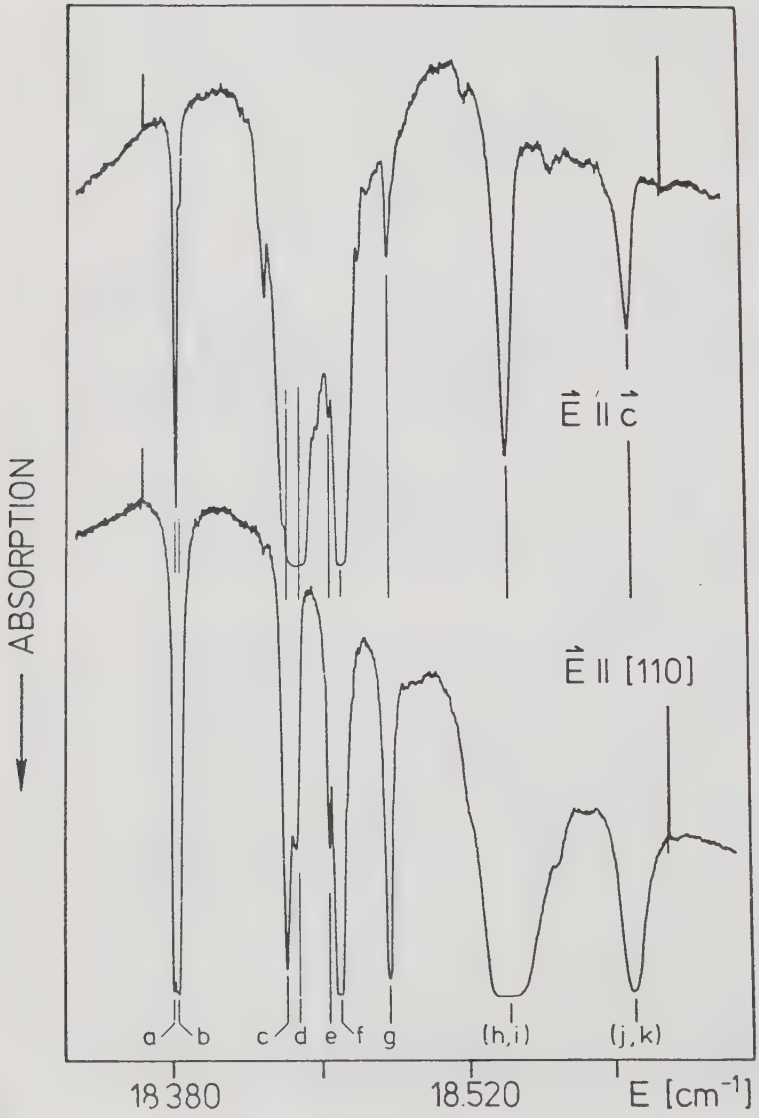

ABSORPTION
$\vec{E} \parallel \vec{c}$
$\vec{E} \parallel [110]$
a
b
c
d
e
f
g
(h,i)
(j,k)
18.380
18.520
E [cm^{-1}]

Abb. IV-3A

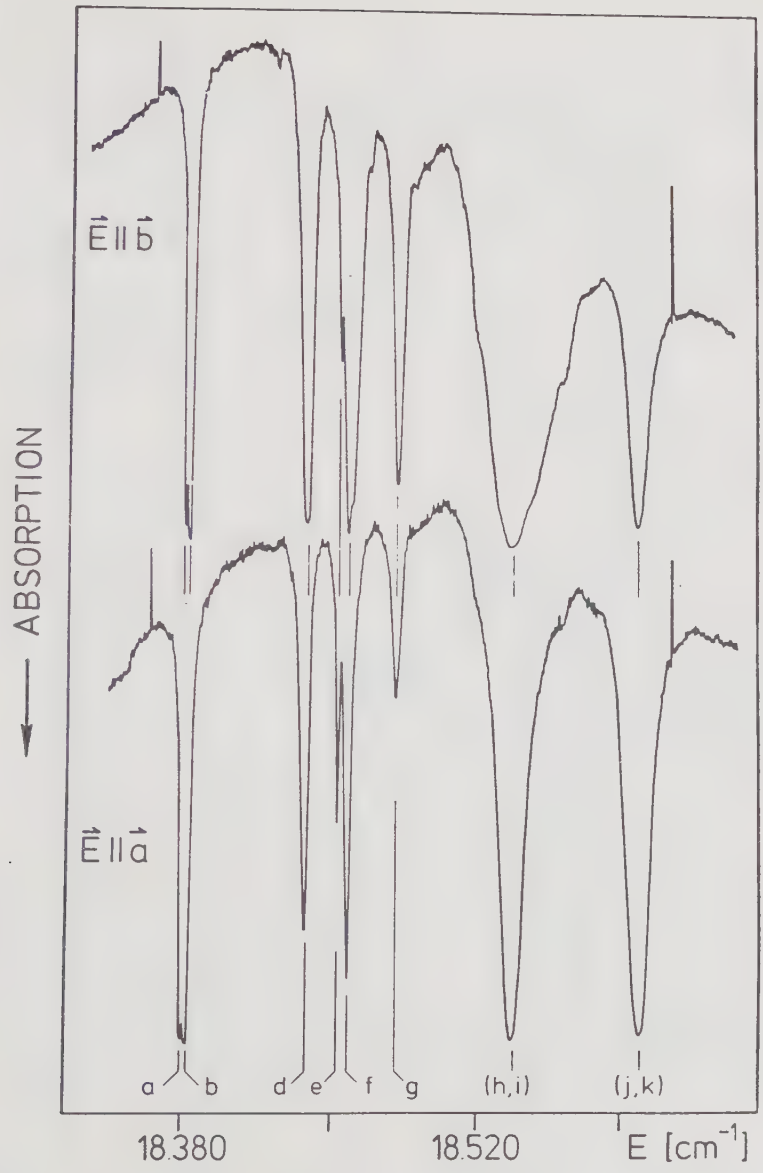


Abb. IV-3B

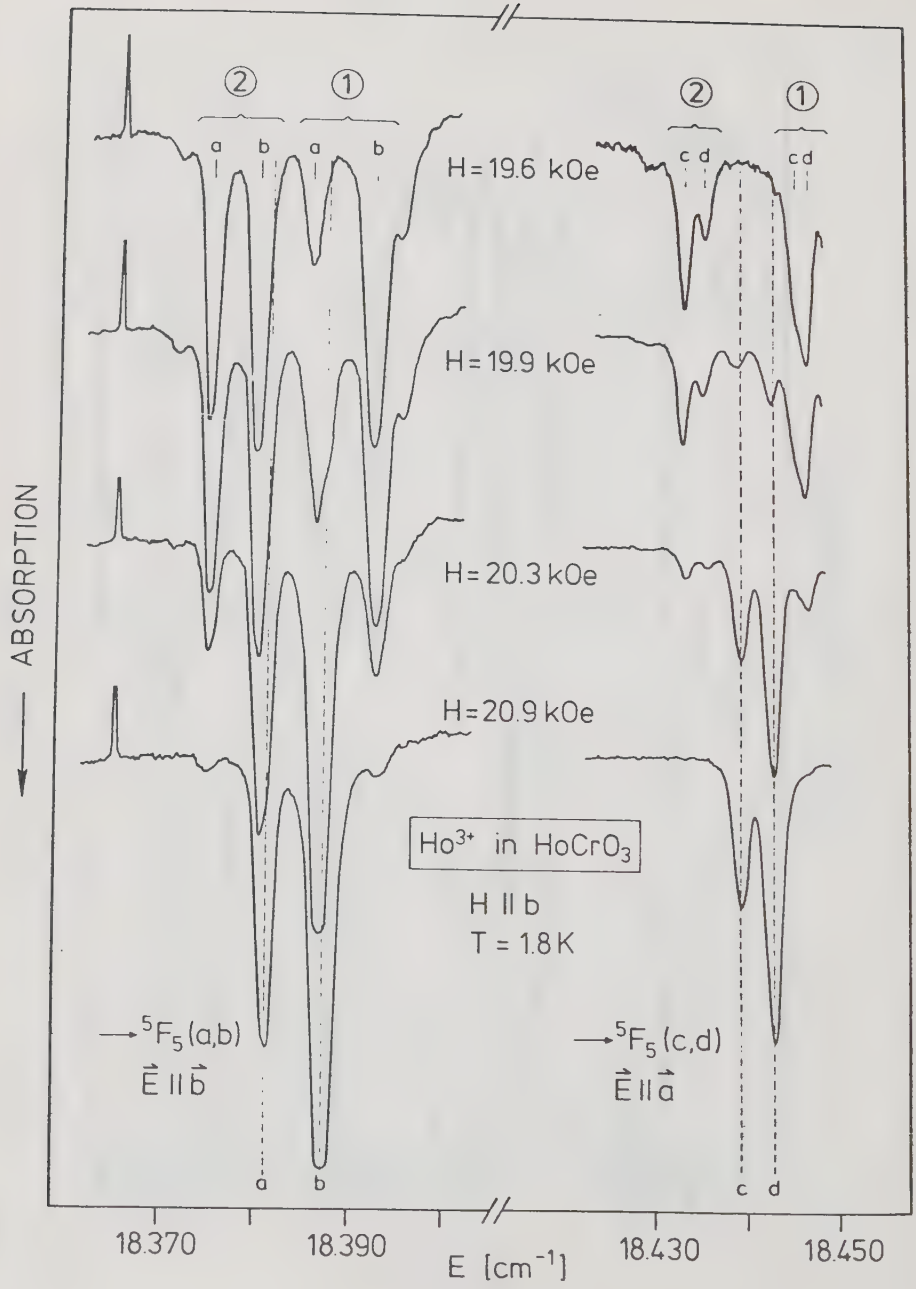

②
①
a
b
a
b
H = 19.6 kOe
c d
c d
H = 19.9 kOe
H = 20.3 kOe
H = 20.9 kOe
ABSORPTION
Ho3+ in HoCrO3
H ll b
T = 1.8 K
→ 5F5 (a,b)
E ll b
→ 5F5 (c,d)
E ll a
a
b
c
d
18.370
18.390
18.430
18.450
E [cm-1]

Abb. IV-4

engen Nachbarschaft dieser Zustände, die eine gegenseitige meßbare Wechselwirkung verursacht. Da das Dublett (a,b) relativ weit von der oben genannten Gruppe entfernt ist, vernachlässigen wir eine Wechselwirkung mit anderen Zuständen, so daß die Mittelung über die g-Faktoren von (a,b) den g-Faktor des Grundzustandes ergibt. Das ist sehr gut gerechtfertigt, da Mittelung über die g-Faktoren der Gruppe (c,d), (e,f) und (g) innerhalb der Fehlergrenzen mit dem oben definierten g-Faktor des Grundzustandes übereinstimmt.

Die Übergänge nach (h,i) und (j,k) erwecken den Eindruck,als ob es sich im Gegensatz zur angegebenen Identifizierung um Übergänge zu isolierten Singuletts handelt, da in beiden Fällen lediglich eine Linie zu beobachten ist. Die Zeeman-Messungen mit $H \parallel ab$ zeigen aber, daß die g-Faktoren ungleich und in beiden Fällen nicht gleich dem g-Faktor des Grundzustandes sind. Dieses Phänomen wurde auch an den gleichen Übergängen in $HoFeO_3$ [44] beobachtet. Nach WALLING [44] besteht die Möglichkeit, daß von den vier Übergängen zwischen zwei zufälligen Dubletts ungleicher Symmetrie lediglich die zwei energetisch inneren zu beobachten sind. Aus den temperaturabhängigen Nullfeld-Aufspaltungen läßt sich nach Ermittelung der Grundzustand-Aufspaltung aus den Übergängen $^5I_8(I,II) \rightarrow {}^5F_5(a,b;c,d;e,f;g)$ feststellen, daß im Falle (j,k) ein energetisch "äußerer" Übergang beobachtet wird, während die Tieftemperaturaufspaltung von (h,i) so klein ist, daß darüber keine Aussage möglich ist. Die Nullfeldaufspaltungen in der Phase Γ_2 sind in Tabelle IV-3 angegeben. Im Falle der Dubletts (c,d) und (e,f) sind sie innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig; wir können sie als reine Kristallfeldaufspaltungen betrachten, da die Ho-Cr-Wechselwirkung für Dubletts gleicher Symmetrie verschwindet. Die Nullfeldenergien in der Phase $\Gamma_4(F_-)$ (Tabelle IV-4) wurden durch Extrapolation von Feldern $H_b > H_b^R$ auf Null ermittelt. H_b^R ist das kritische

TABELLE IV-1: Ho^{3+} in $HoCrO_3$;

Polarisationsverhalten der G $^5F_5$-Übergänge.

Übergang		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
k ∥ ab	E ∥ c	+	-	+ (vs)	+ (vs)	+ (w)	+	+		+	+	
	E ∥ [110]	+	+	+	+ (w)	+ (w)	+	+		+ (vs)	+	
k ∥ c	E ∥ b	+	+	+	-	+ (w)	+	+		+ (vs)		
	E ∥ a	+	+	+	-	+ (w)	+	+		+	+	

vs = sehr stark, s = stark, w = schwach.

TABELLE IV-2: Ho^{3+} in $HoCrO_3$; Energien der $^5I_8$ $^5F_5$-Übergänge bei T = 1.8 K und H = 0.

Übergang	E [cm^{-1}]		δ_{ia} [cm^{-1}]	
	Γ_2	Γ_4	Γ_2	Γ_4
a } (Γ_1, Γ_2)	15,380.34(+.04)	15,376.5	0	0
b }	15,382.14(+.20)	15,378.0	1.80	1.5
c } (Γ_1, Γ_1)	15,434.65(+.40)	15,433.7	54.3	57.1
d } 2 2	15,437.92(+.14)	15,435.9	57.6	59.4
e } (Γ_2, Γ_2)	15,453.26(+.29)	15,446.9	72.9	70.4
f } 1 1	15,458.34(+.27)	15,453.9	78.0	77.4
g (Γ_1)	15,480.89(+.39)	15,475.6	100.6	99.1
h } (Γ_1, Γ_2)	15,536.78(+.58)	15,531.8	156.4	155.3
i }				
j } (Γ_1, Γ_2)	15,597.68(+.25)	15,591.2	217.3	214.7
k }				

TABELLE IV-3: Nullfeldaufspaltungen der $^5F_5$-Dubletts.

Dublett	$\Delta E(0)$ $[cm^{-1}]$		
	T=1.8K	T=20K	T=50K
(a,b)	1.8(+ .3)	2.8(+ .5)	3.0(+ .5)
(c,d)	2.0(+ .7)	2.0(+ .7)	2.8(+ .5)
(e,f)	5.0(+ .5)	5.0(+ .5)	5.0(+1.0)
(h,i)	?	2.0(+1.0)	2.4(+ .6)
(j,k)	?	?	?

externe Feld parallel zur b-Achse, bei dem die Phase $\Gamma_4(F_z)$ erreicht ist. Aus dem Vergleich der Nullfeldaufspaltungen ergeben sich die in Tabelle IV-4 angegebenen Werte der Kristallfeldaufspaltung D und der Cr-Ho-Wechselwirkungsenergie $(\vec{g}\cdot\vec{H}^{Cr})$.

Eine weitergehende Zuordnung der Zustände zu den beiden irreduziblen Darstellungen Γ_1 und Γ_2 der C_{1h}-Punktgruppe als die in Tabelle IV-2 angegebene ist nicht möglich, da die Ho-Cr-Wechselwirkung im Grundzustand-Dublett so groß ist (Abschnitt 3.2), daß eine fast vollständige Mischung der Grundzustand-Komponenten eintritt und eine fast vollständige Aufhebung der Polarisationsauswahlregeln auftreten sollte. Dies ist z.B. beim Übergang $^5I_8(I)\rightarrow{}^5F_5(g)$ ersichtlich. Die dennoch erstaunliche Abhängigkeit der Intensitäten von der Polarisation ist mit dem von WALLING et al.[44] entwickelten Konzept des uniaxialen Übergangdipolmomentes für E1-Übergänge in $HoFeO_3$ verständlich, da das Polarisationsverhalten der $\rightarrow{}^5F_5$-Übergänge in beiden Substanzen nahezu identisch ist.

TABELLE IV-4: Ho^{3+} in $HoCrO_3$; g-Faktoren, Kristallfeldaufspaltungen und Cr-Ho-Wechselwirkungsenergien der $^5F_5$-Zustände.

Zustand	$g_c^\times$ [μ_B]	g_c [μ_B]	$g_a^\times$ [μ_B]	g_a [μ_B]	$g_b^\times$ [μ_B]	g_b [μ_B]	D [cm^{-1}]	$(\vec{g}\Pi_2^{Cr})$ [cm^{-1}]	$(\vec{g}\Pi_4^{Cr})$ [cm^{-1}]
a	+.3	±.05	-1.8	+3.6	±5.4	+5.1	+7.4	±2.3	1.5(±.2)	1.0(±.3)	0
b	+.2		+9.0			+9.7					
c	(+.1)	∓5.2	+1.9		+1.7	+5.4		+2.1	2.7(±.5)	0	0
d			—		0	+6.5		+ .9			
e	(+.7)	∓3.5	+4.8	+3.6	-1.2	+9.2	+7.5	-1.7	5.1(±.3)	0	4.8
f			+3.4		+ .2	+7.1		+ .3			
g	(+.5)	+.2	+4.4		- .8	+9.1		-1.6			
h	(+.8)	±.5	+5.8		∓2.2	+2.4		±5.0	?	?	?
i			—			—					
j	(+.5)	±.2	-1.4		∓4.9	+4.4		∓3.4	?	?	?
k			—			—					

3.2. Grunddublett-Aufspaltung im Nullfeld

Aus den Energien der Übergänge $^5I_8(I,II) \rightarrow {}^5F_5(a,b;c;f;g)$ (Abb. IV-5) wurde die Temperaturabhängigkeit der Grunddublett-Aufspaltung ΔE ermittelt. In Abbildung IV-6 sind die Ergebnisse dargestellt. Für Temperaturen zwischen 20 K $\leq T \leq$ 160 K hat die Aufspaltung den zu erwartenden Verlauf mit der Temperatur: Oberhalb von T_N = 140 K existiert eine reine Kristallfeld-Aufspaltung $D \simeq 4\ cm^{-1}$, unterhalb von T_N vergrößert sich die Aufspaltung des zufälligen Dubletts entsprechend der endlichen Ho-Cr-Wechselwirkung $\Delta = (\vec{g} \cdot \vec{H}^{Cr})$. Unterhalb $T \simeq 15$ K verkleinert sich die Aufspaltung wieder leicht, dessen Ursache gewöhnlich in der einsetzenden Ho-Ho-Wechselwirkung[71] vermutet wird. Im theoretischen Abschnitt wird gezeigt werden, daß solch ein Absinken von $\Delta E(0)$ mit fallender Temperatur auch von der isotrop-symmetrischen Ho-Cr-Wechselwirkung herrühren kann. Die Meßpunkte in Abbildung IV-6 sind Mittelwerte über die verschiedenen Polarisationsrichtungen, mit denen gemessen wurde. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Polarisationen liegen im Bereich der in der Darstellung erkennbaren Schwankungen. Die eingezeichnete gepunktete Kurve entspricht einem theoretischen Fit, der im theoretischen Teil diskutiert wird.

3.3. Ergebnisse des Grund-Dublett-Zeemaneffektes

Bei der Diskussion des Zeemaneffektes beschränken wir uns auf den Übergang $^5I_5(I,II) \rightarrow {}^5F_5(a,b)$. Die entsprechenden Übergangsenergien sind für den Zeemaneffekt H ∥ a und H ∥ c bei T = 1.8K und für H ∥ b bei den Temperaturen T = 1.8K, 15.1K, 54,9K in den Abbildungen IV-7,8bzw. IV-9 dargestellt. Der Zeemaneffekt H ∥ c und H ∥ a zeigt deutlich, daß es sich sowohl beim Grundzustand-Dublett (I,II) als auch beim optischen Dublett um Dubletts ungleicher Symmetrie handelt. Die eingezeichneten Kurven entsprechen dem linearen Fit, der zur Auswertung benutzt wurde:

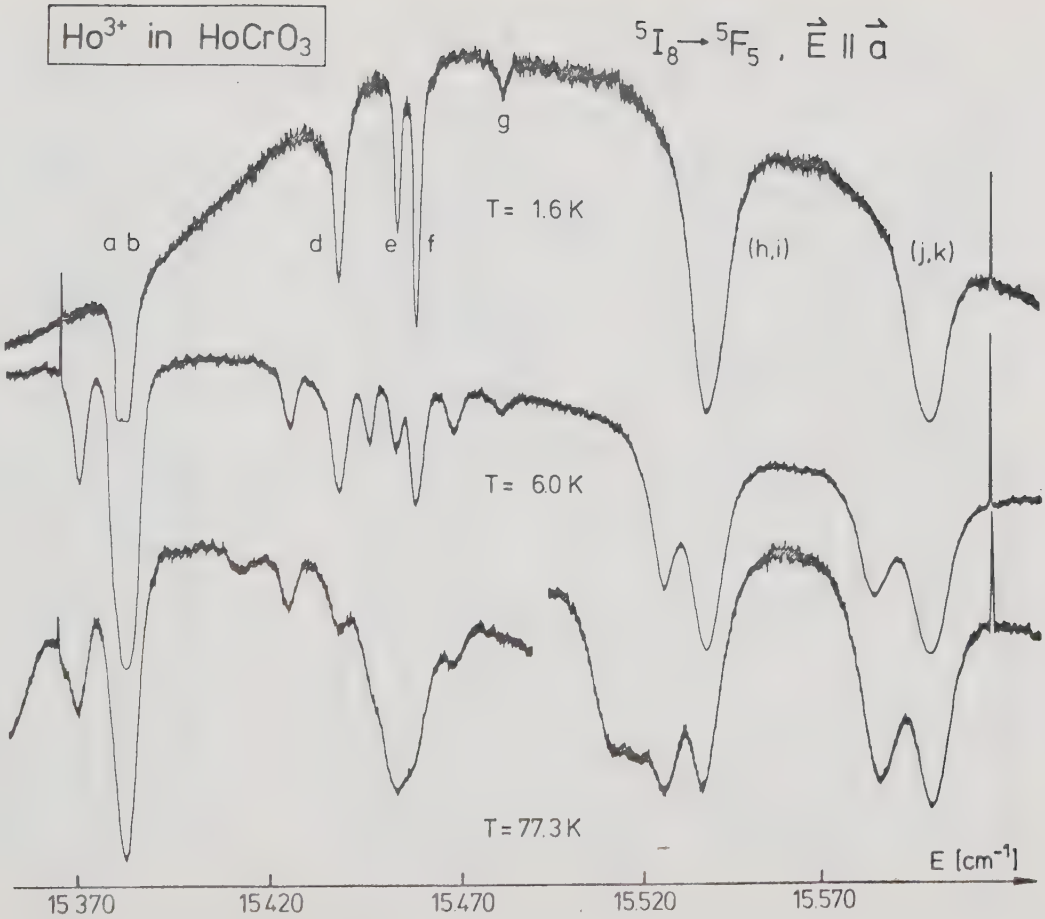

Ho3+ in HoCrO3
5I8 → 5F5 , E ∥ a
g
T = 1.6 K
a b
d
e
f
(h,i)
(j,k)
T = 6.0 K
T = 77.3 K
E [cm-1]
15.370
15.420
15.470
15.520
15.570

Abb. IV-5

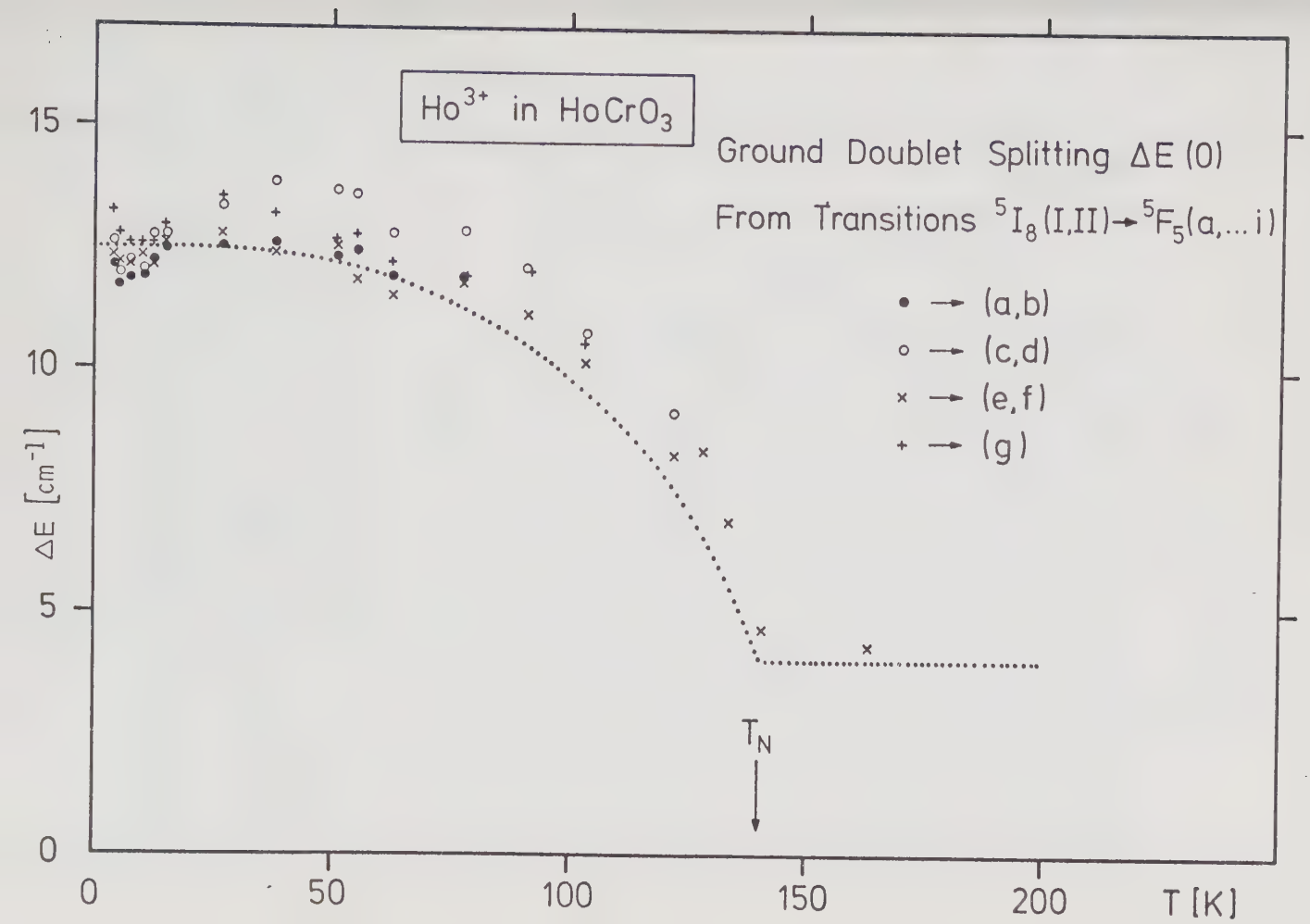

Ho3+ in HoCrO3
Ground Doublet Splitting ΔE (0)
From Transitions 5I8 (I,II) → 5F5 (a,... i)
• → (a,b)
○ → (c,d)
× → (e,f)
+ → (g)
TN
ΔE [cm-1]
T [K]
0
5
10
15
0
50
100
150
200

Abb. IV-6

(IV-1) $$E = E(0) + \frac{1}{2} g^* H .$$

Beim Zeemaneffekt H ∥ b für T = 1,8K unterscheiden sich drastisch die Feldbereiche unter- und oberhalb von H_b^R: Für Felder $H < H_b^R$ beobachtet man das für die Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ zu erwartende "Site-Splitting", das beim Feld H_b^R diskontinuierlich aufgehoben wird. Abbildung IV-4 zeigt das Spektrum der Übergänge $\rightarrow {}^5F_5$(a,b; c,d) im Bereich des kritischen Feldes H_b^R: Es ist deutlich zu erkennen, daß der Übergang sich über einen kleinen Feldbereich erstreckt. In diesem Feldbereich koexistieren die magnetischen Phasen unter- und oberhalb von H_b^R. Die diskontinuierliche Änderung der Übergangsenergien und der Koexistenzbereich sind charakteristische Kennzeichen eines Phasenüberganges 1. Art. In Abbildung IV-9B ist noch einmal der Zeeman-Effekt H ∥ b des Grundzustand-Dubletts gezeigt, der sich aus Mittelung über die angeregten Zustände a und b ergibt, da allein das Verhalten des Grundzustandes für die folgende thermische Betrachtung des Phasenübergangs von Wichtigkeit ist. Die eingezeichneten Kurven entsprechen für $H > H_b^R$ einem linearen Fit nach Gleichung (IV-1); im Bereich $H < H_b^R$ sind es im Falle der Übergangsenergien lediglich handgezogene Ausgleichskurven für die T=1.8K-Messung; im Falle des Zeemaneffektes des Grundzustandes entsprechen sie dem linearen Fit für Untergitter (1) und einem parabolischen Fit

(IV-2) $$\Delta E = \left\{ D^2 + \left[\vec{g} \left(\vec{H}^{Cr} + \vec{H} \right) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

für das Untergitter (2) bei der Temperatur T = 15.1 K.

In der Tabelle IV-5 sind die nach den Gleichungen IV-1 und IV-2 ermittelten Werte für die Kristallfeld-Aufspaltung D, die Ho-Cr-Wechselwirkungsenergie ($\vec{g} \cdot \vec{H}^{Cr}$) und den g_b-Faktor zusammengefaßt. Die eingerahmten Werte werden im folgenden benutzt.
Tabelle IV-6 gibt eine Übersicht über die gemessenen g-Faktoren und den daraus ermittelten g-Vektor (φ ist der Winkel gegen die b-Achse).

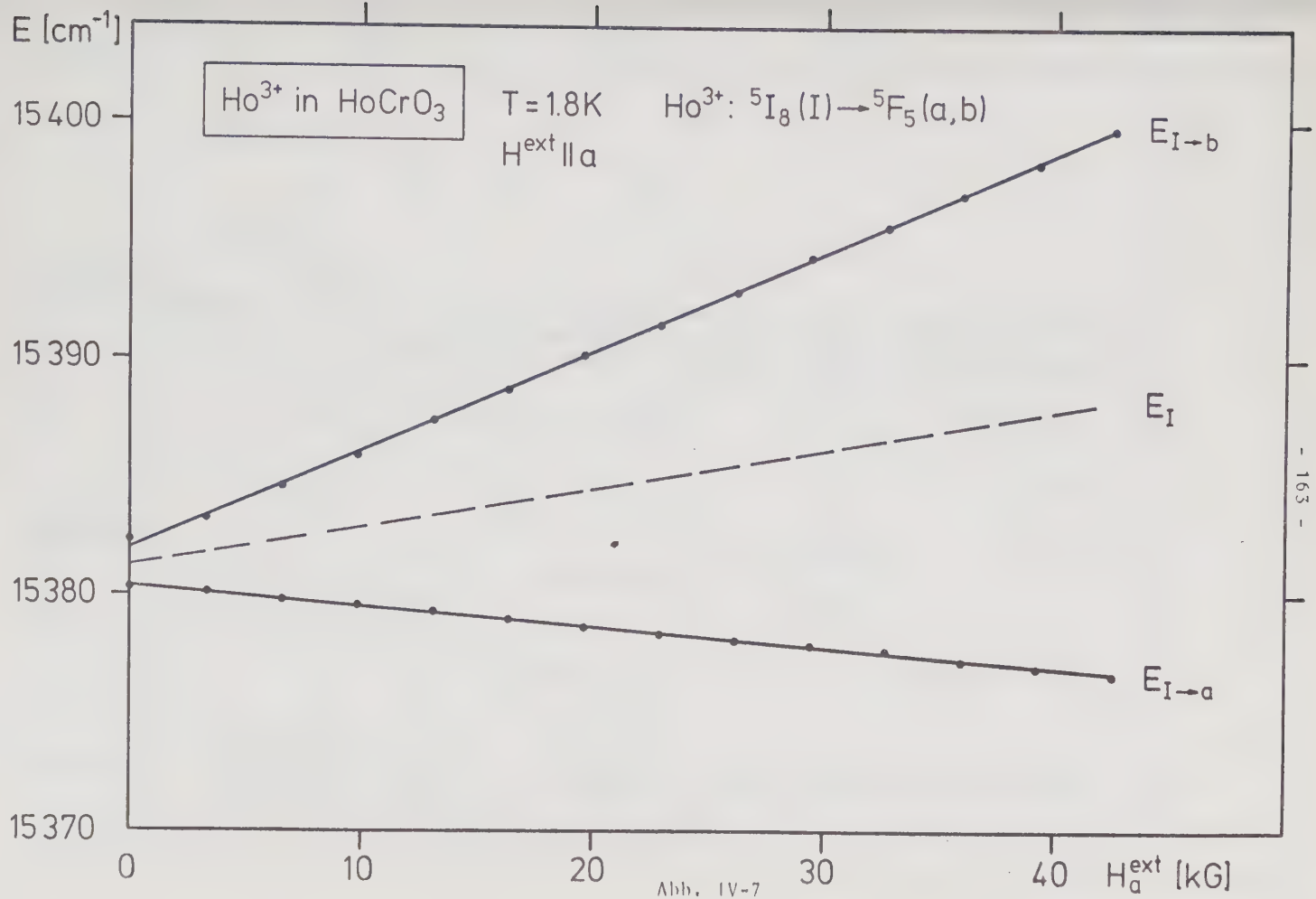

E [cm⁻¹]
15400
15390
15380
15370
Ho3+ in HoCrO3
T = 1.8K
H^ext ∥ a
Ho3+: 5I8 (I) → 5F5 (a,b)
E I→b
E I
E I→a
0
10
20
30
40
H_a^ext [kG]

Abb. IV-7

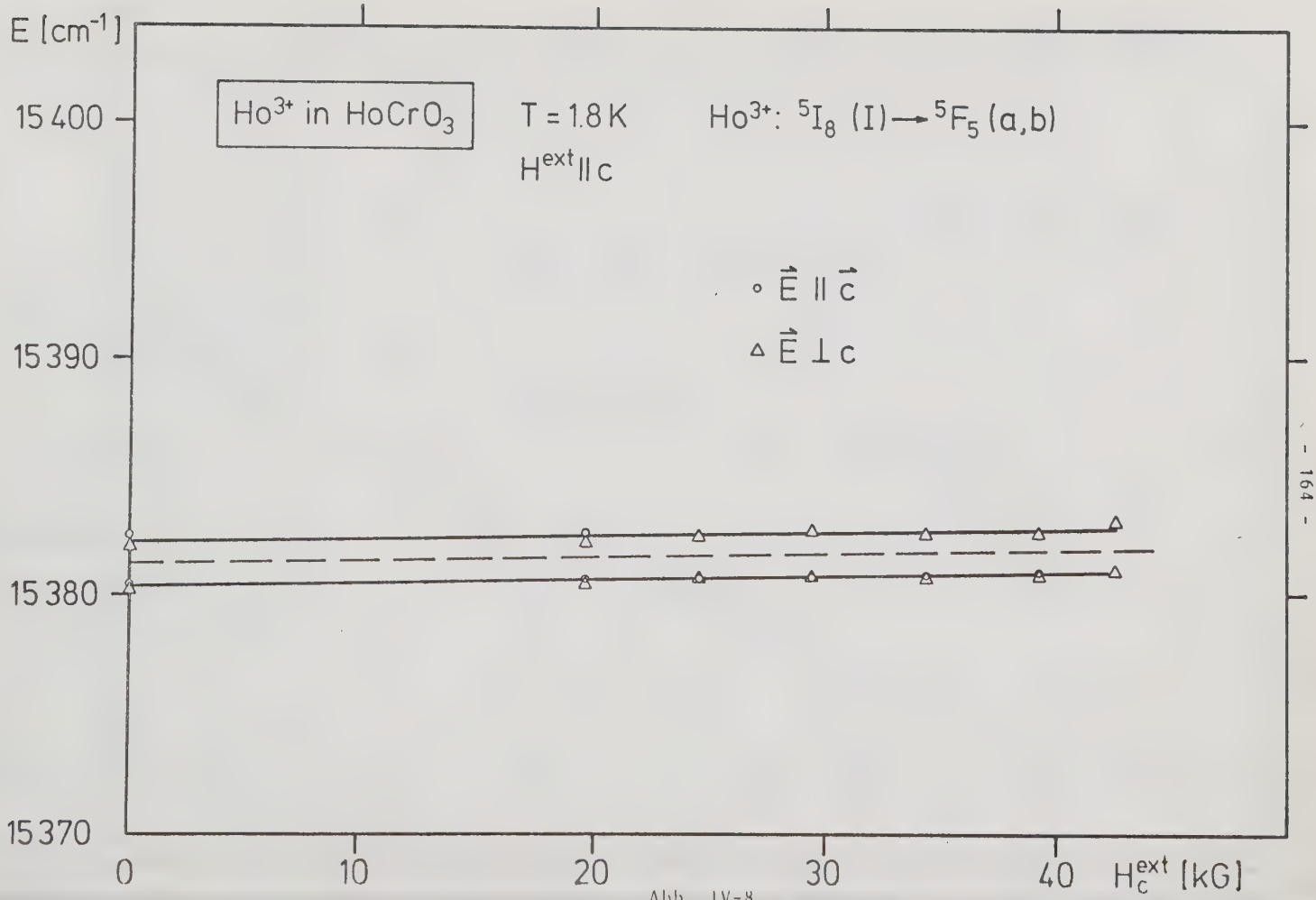

E [cm^{-1}]
15 400
15 390
15 380
15 370
Ho^{3+} in $HoCrO_3$
T = 1.8 K
$H^{ext} \parallel c$
Ho^{3+}: $^5I_8$ (I) → $^5F_5$ (a,b)
$\circ\ \vec{E} \parallel \vec{c}$
$\triangle\ \vec{E} \perp c$
0
10
20
30
40
H_c^{ext} [kG]

Abb. IV-8

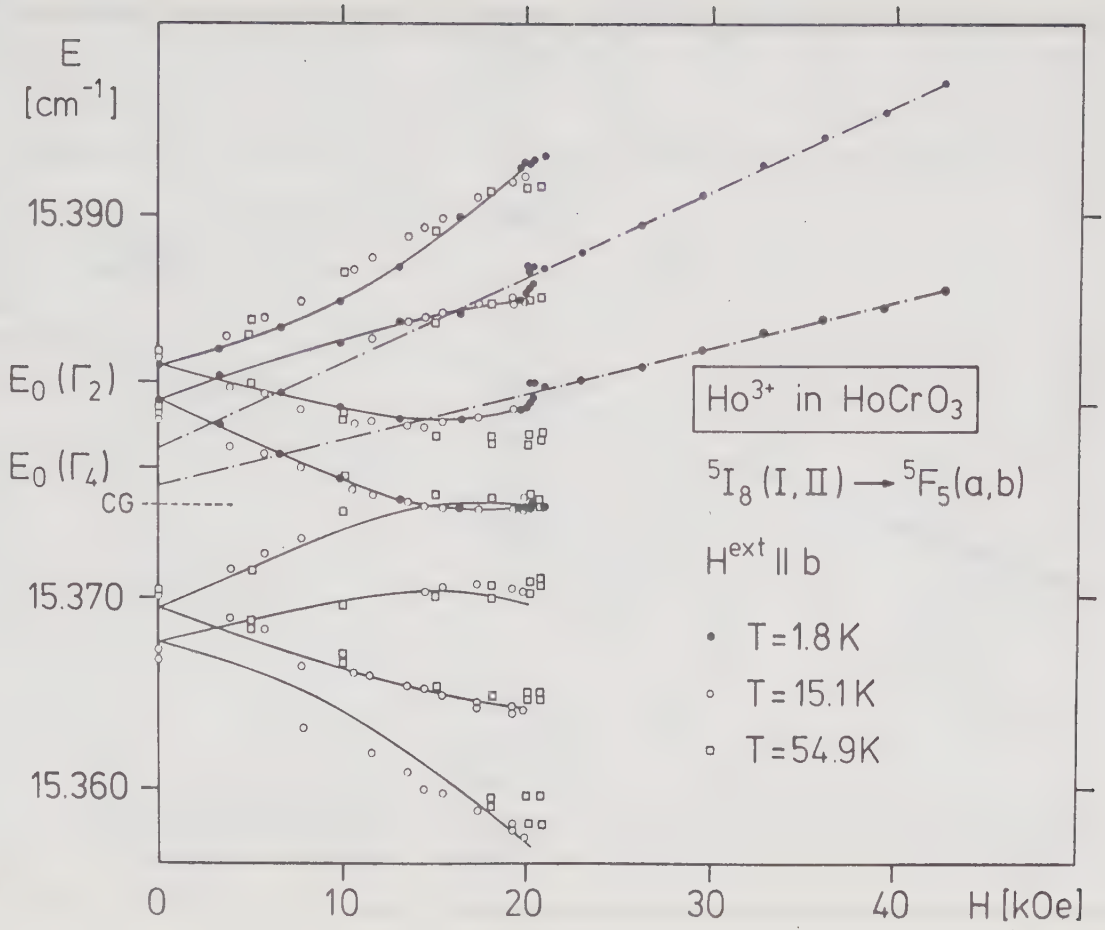

E
[cm^{-1}]
15.390
$E_0(\Gamma_2)$
$E_0(\Gamma_4)$
CG
15.370
15.360
0
10
20
30
40
H [kOe]
Ho^{3+} in $HoCrO_3$
$^5I_8$ (I, II) → $^5F_5$ (a,b)
H^{ext} ∥ b
• T = 1.8 K
◦ T = 15.1 K
▫ T = 54.9 K

Abb. IV-9A

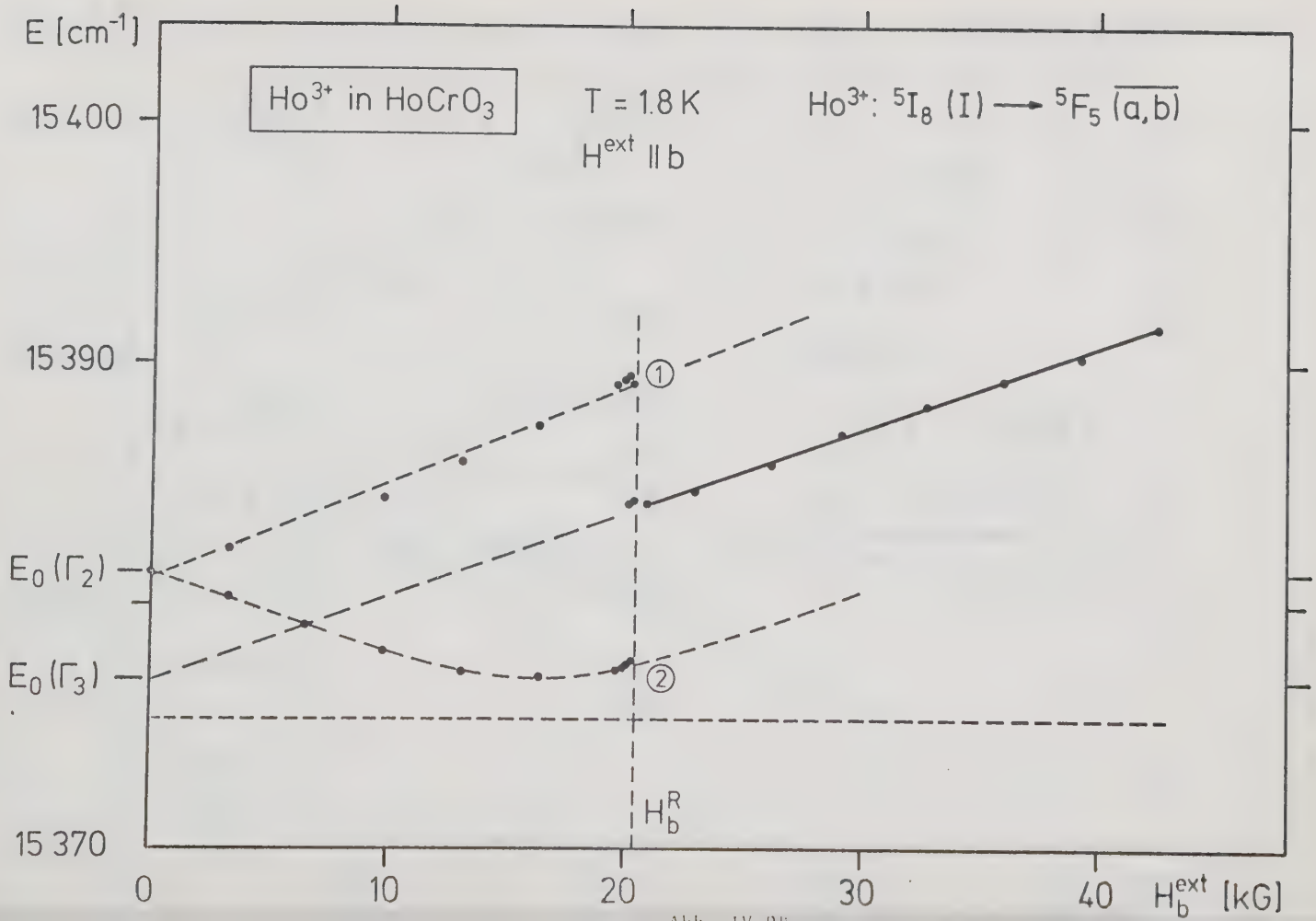

E [cm^{-1}]
15 400
15 390
$E_0(\Gamma_2)$
$E_0(\Gamma_3)$
15 370
Ho^{3+} in $HoCrO_3$
T = 1.8 K
$H^{ext} \parallel b$
Ho^{3+}: $^5I_8$ (I) → $^5F_5$ (a,b)
①
②
H_b^R
0
10
20
30
40
H_b^{ext} [kG]

TABELLE IV-5: Ho^{3+} in $HoCrO_3$; Grunddublett-Parameter D, $(\vec{g}\,\vec{H}^{Cr})$, $\Delta E(0)$ und g_b.

T [K]	Methode	D [cm^{-1}]	$(\vec{g}\,\vec{H}^{Cr})$ [cm^{-1}]	E(0) [cm^{-1}]	g_b^1 [μ_B]	g_B^2 [μ_B]	g_B [μ_B]
					$H < H_b^R$		$H > H_b^R$
1.8	A1			(11.34)	17.54		14.80
	A2	(3.36)	11.61	(12.09)		15.3	
4.2	A1			(11.39)	17.75		
	A2	(2.84)	11.67	(12.01)		14.78	
15.1	B1			12.56	17.20		
	B2	3.98	11.70	12.36		16.02	
54.9	B1			12.56	15.57		
	B2	2.79	12.41	12.73		14.93	
Mittelwert			11.85			15.28	

TABELLE IV-6: Ho^{3+} in $HoCrO_3$; G-Tensor des Grunddubletts.

$\sphericalangle$(H,b)	g-Wert [μ_B]	g [μ_B]	φ [°]
0	14.80	16.6(±.3)	25(±2)
180	-15.30 -14.78 -16.02 -14.93	g_b=15.0(±.3) g_a= 7.0(±.3)	
25	17.24		
155	- 9.78		
45	15.74		
90	7.14 6.16		

Den Phasenübergang bei H_b^R interpretieren wir als Übergang von der Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ in die Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$, da die von $H > H_b^R$ auf H=0 linear extrapolierte Nullfeldenergie $E_o(\Gamma_4)$ innerhalb der Fehlergrenzen den energetischen Abstand von D/2 vom Schwerpunkt (CG) des Grunddubletts in der $\Gamma_2(F_x)$-Phase hat. In der $\Gamma_4(F_z)$-Konfiguration ist das Molekularfeld der Cr-Ho-Wechselwirkung parallel zur c-Achse gerichtet,und die Ho-Cr-Wechselwirkung verschwindet im Grunddublett des Ho^{3+}-Ions.

4. Magnetisierungsmessungen an $HoCrO_3$

Die Magnetisierungsmessungen H ∥ b (Abbildung IV-10) zeigen beim Reorientierungsfeld H_b^R zwar keine diskontinuierliche Änderung der Magnetisierung, aber eine Unstetigkeit in der Suszeptibilität $\chi_b(H,T)$. Die eingezeichneten Kurven geben die mit den Optik-Daten für D, $(\vec{g}\cdot\vec{H}^{Cr})$ und g_b gerechnete theoretische Abhängigkeit der Magnetisierung vom externen Feld für die Phase $\Gamma_2(F_x)$ wieder. Die Herleitung und Diskussion der Theorie erfolgt in den späteren Abschnitten. Abbildung IV-11 zeigt die gemessenen und die gerechneten Werte für die spontane Magnetisierung $M_a(O)$ parallel zur a-Achse. Der gerechnete Temperaturverlauf für $M_a(O)$ gibt nur den Beitrag der Ho^{3+}-Untergitter wieder. Die Abweichungen der Meßpunkte von den theoretischen Punkten ergeben den Beitrag der Cr^{3+}-Untergitter von $M_a^{Cr}(O) = (g\mu_B S)\sin\phi = 3\mu_B \cdot \sin[3.4(\pm 2.5)^o]$. Schließlich sind die aus den obigen Messungen ermittelten Werte für die Suszeptibilitäten $\chi_b(O,T)$ und $\chi_a(O,T)$ in der Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ in der Abbildung IV-12 dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist wieder der mit den Optik-Daten vorhersagbare theoretische Verlauf, sowie die von HORNREICH[40] gemessenen Werte.

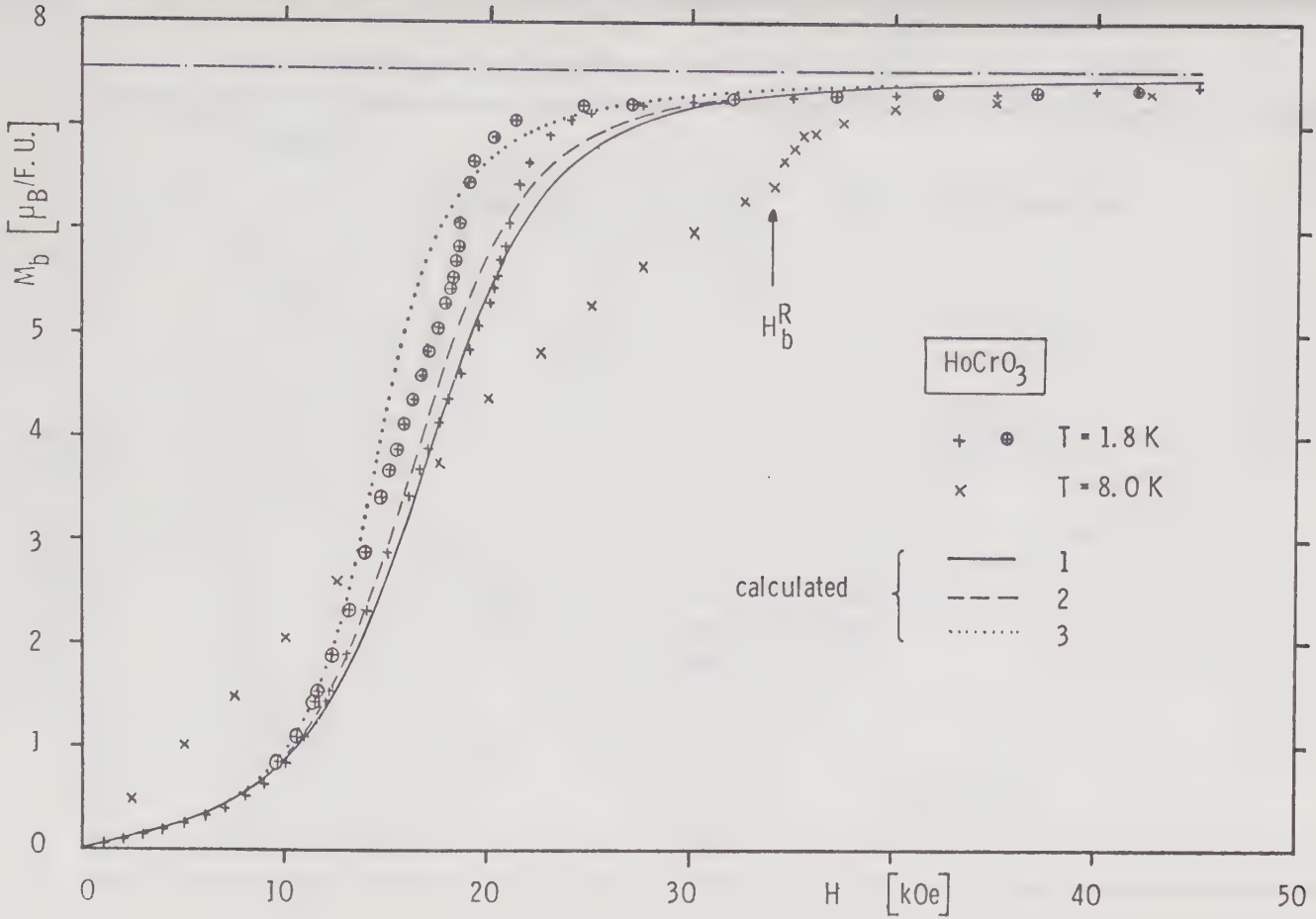

8
7
6
5
4
3
2
1
0
M_b [μ_B/F.U.]
0
10
20
30
H [kOe]
40
50
H_b^R
$HoCrO_3$
T = 1.8 K
T = 8.0 K
calculated
1
2
3

Abb. IV-10

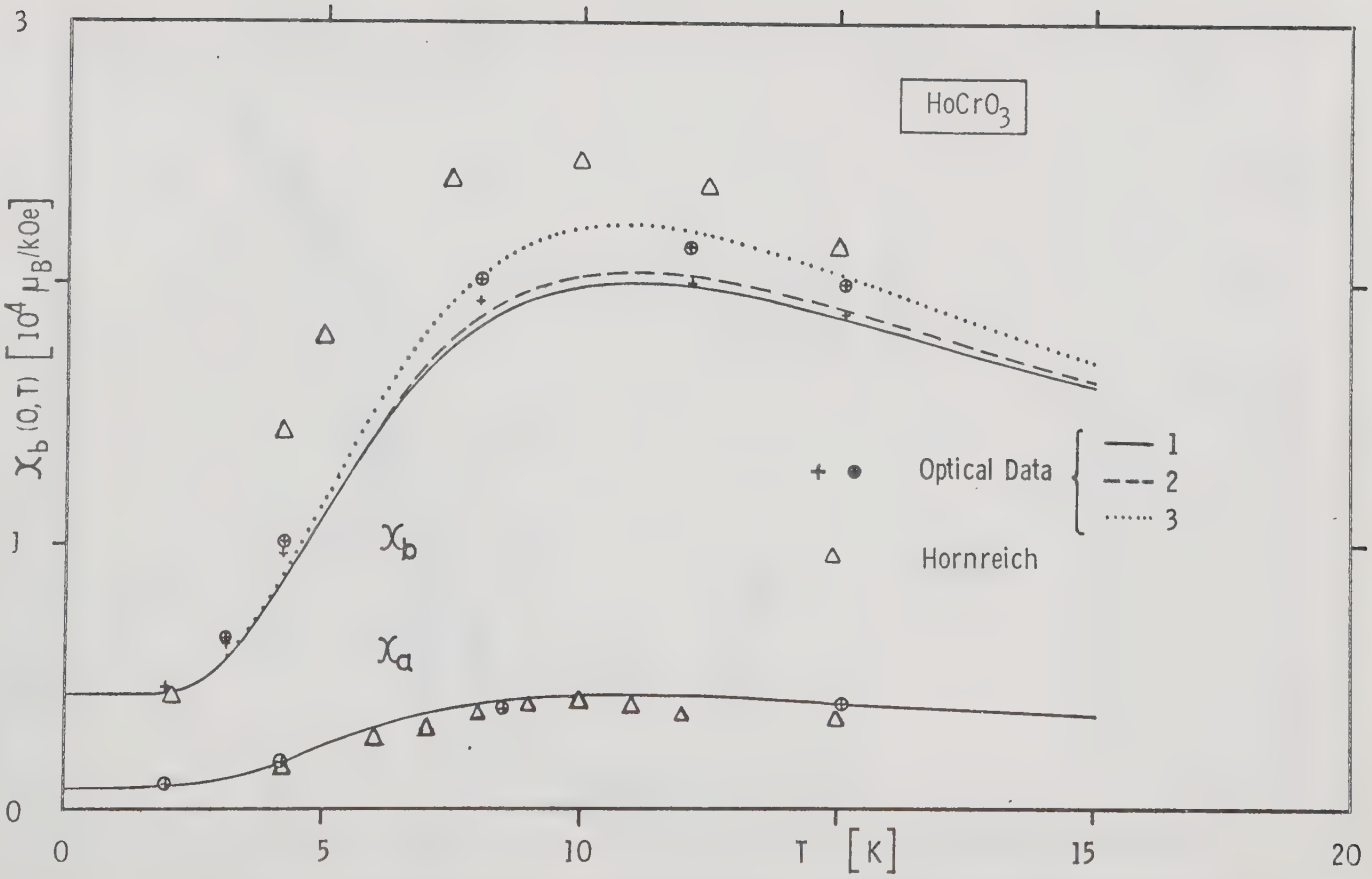

HoCrO3
χb (0,T) [10^4 μB/kOe]
T [K]
Optical Data
Hornreich
1
2
3
χb
χa
0
5
10
15
20
3
1

Abb. IV-11

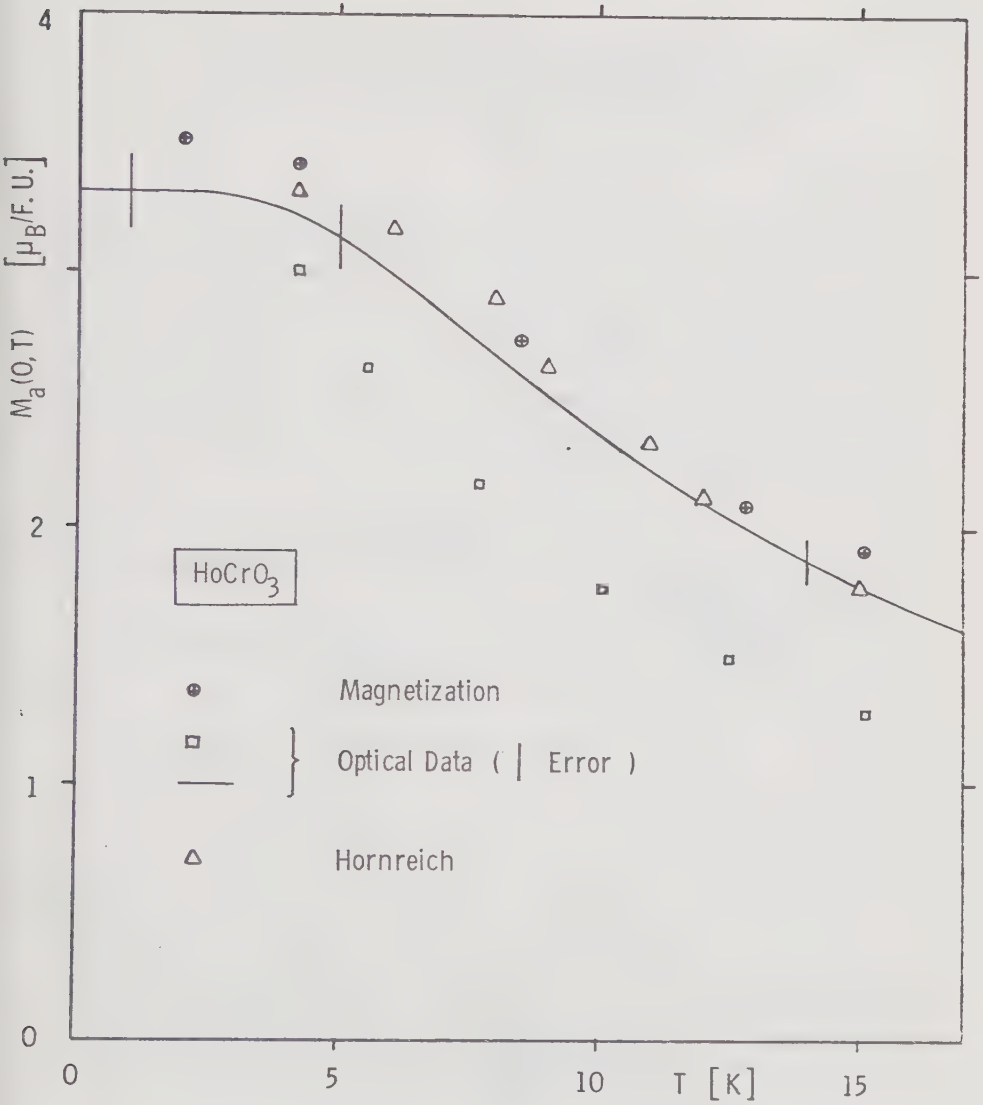

4
2
1
0
$M_a(0,T)$ [μ_B/F.U.]
$HoCrO_3$
Magnetization
Optical Data (| Error)
Hornreich
0
5
10
T [K]
15

Abb. IV-12

5. Theorie des Phasenübergangs $\Gamma_2(F_x) \rightarrow \Gamma_4(F_z)$ (H ∥ b) und Anwendung auf $HoCrO_3$

5.1 Modell

In Abbildung IV-13 ist das Modell des Überganges von der Konfiguration $\Gamma_2(F_x)$ in die Konfiguration $\Gamma_4(F_z)$ durch ein externes Magnetfeld H ∥ b anschaulich dargestellt: Die antiferromagnetische Achse des Cr^{3+}-Spinsystems rotiert in der xz(ac)-Ebene von $\Theta = \pi/2$ (H=0) nach $\Theta = 0$ ($H \geqslant H_b^R$), während das ferromagnetische Moment des RE^{3+}-Systems parallel zur a-Achse kleiner wird und bei $H \geqslant H_b^R$ völlig verschwunden ist zugunsten eines ferromagnetischen Momentes parallel zur b-Achse.

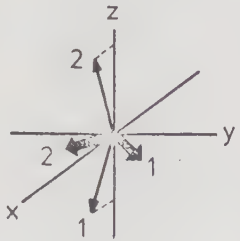
5.2 Freie Energie, Dublett-Aufspaltungen und RE^{3+}-Untergittermagnetisierungen

Die Freie Energie des Cr-Systems ist (siehe Phasenübergang $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$(H ∥ a) im Falle von $ErCrO_3$) gegeben zu

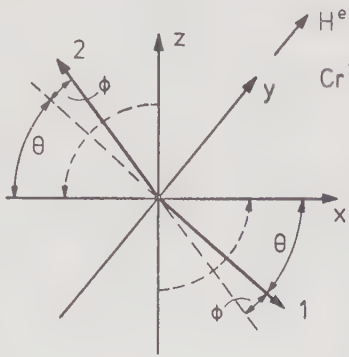
$$\tilde{F}^{Cr}(\theta,\phi) = H^E(g\mu_B S)\phi^2 - H^D(g\mu_B S)\phi + \Delta E_A \sin^2\theta \quad \text{(IV-3)}$$

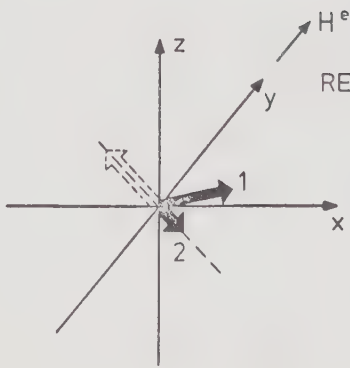
Dabei wurde die Zeeman-Energie des Cr-Gitters im externen Feld vernachlässigt.
Bei der Berechnung der Freien Energie des RE-Systems wurde wieder zunächst die RE-RE-Wechselwirkung berücksichtigt - allerdings nur in isotroper Näherung. Die Rechnung verläuft in Analogie zu den im Falle von $ErCrO_3$ beschriebenen Verfahren und liefert folgende Resultate für den Fall, daß nur die beiden Grundzustand-Singuletts berücksichtigt werden:

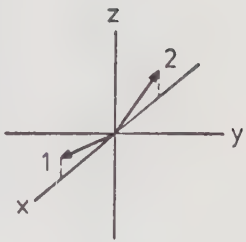
$\Gamma_2(F_x) \longrightarrow \Gamma_4(F_z)$ Spin Rotation ($HoCrO_3$)



$\Gamma_2(F_x)$







$\Gamma_4(F_z)$

Abb. IV-13

Die Freie Energie pro Ho-Ion ist gegeben zu:

(IV-4)
$$\begin{cases} F^{RE} = -\frac{1}{2}T\left\{\ln 2\,ch\left(\frac{\Delta E_1}{2T}\right) + \ln 2\,ch\left(\frac{\Delta E_2}{2T}\right)\right\} \\ \qquad + \frac{i}{2}\left(\vec{m}_1^{\,2} + \vec{m}_2^{\,2}\right) + \ell\left(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2\right) \end{cases}$$

Dabei sind die Aufspaltungen ΔE_i, Magnetisierungen $\vec{m}_i$ und innereren Felder H_i des Singulett-Singulett-Systems verknüpft durch:

(IV-5)
$$\begin{cases} \Delta E_i = \left[D^2 + \left(\vec{g}\cdot\vec{H}_i\right)^2\right]^{1/2} \\ \vec{H}_{1,2} = \vec{H} + \vec{H}^{Cr}_{1,2} + i\vec{m}_{1,2} + \ell\vec{m}_{2,1} \\ \vec{H}^{Cr}_{1,2} = \left(\vec{H}^I\phi \pm \vec{H}^A\right)\sin\theta \\ \vec{m}_i = \frac{\vec{g}\cdot\left(\vec{g}\cdot\vec{H}_i\right)}{2\,\Delta E_i}\,th\left(\frac{\Delta E_i}{2T}\right) \end{cases},$$

mit dem Molekularfeld $\vec{H}^{Cr}$ der Cr-Ho-Wechselwirkung und den Wechselwirkungskonstanten i und ℓ der Ho-Ho-Wechselwirkung.
Die Minimumbedingungen der Freien Energie des Gesamtsystems bezüglich ϕ und θ lauten:

(IV-6)
$$F_\phi = 0 \qquad \begin{cases} \phi = \chi_\perp/(g\mu_B S)\cdot\left(H_D - \frac{1}{(g\mu_B S)}F_\phi^{RE}\right) \\ F_\phi^{RE} = -\frac{1}{2}\left(\vec{m}_1 + \vec{m}_2\right)\vec{H}^I\cdot\sin\theta \end{cases}$$

(IV-7)
$$\begin{cases} F_\theta = 2\,\Delta E_A\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta + F_\theta^{RE} = 0 \\ F_\theta^{RE} = -\frac{1}{2}\left(\vec{m}_1\vec{H}_1^{Cr} + \vec{m}_2\vec{H}_2^{Cr}\right)\cos\theta \end{cases}.$$

Zunächst werden die sich aus den obigen Gleichungen ergebenden Temperatur- und Magnetfeld-Abhängigkeiten der Singulett-Singulett-Aufspaltung $\Delta = (\vec{g}\cdot\vec{H}^{Cr})$, der Magnetisierung $\vec{M} = \frac{1}{2}(\vec{m}_1 + \vec{m}_2)$ und der spezifischen Wärme in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ $(\theta = \pi/2)$ berechnet, diskutiert und auf die Meßergebnisse angewandt.

5.3 Phase $\Gamma_2(F_x)$

5.3.1 H_b=0: Nullfeldaufspaltung und spontane Magnetisierung

Im Nullfeld - also in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ - sind Untergittermagnetisierungen des Ho^{3+}-Systems entlang der a-Achse gleich und entlang der b-Achse entgegengesetzt gleich,

$$\text{(IV-8)} \qquad \vec{m}_i = \frac{\vec{g}_i}{2}\,\frac{(\vec{g}_i\cdot\vec{H}_i)}{\Delta E}\,\tanh\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) = \frac{\vec{g}_i}{2}\,\frac{[(\Delta E)^2-D^2]}{\Delta E}\,\tanh\left(\frac{\Delta E}{2T}\right),$$

so daß für den Energieabstand ΔE im Nullfeld resultiert

$$\text{(IV-9)} \qquad \begin{cases} \Delta E = [D^2+(\vec{g}_i\vec{H}_i)^2]^{1/2} = [D^2+(\Delta+\delta\,\frac{[(\Delta E)^2-D^2]^{1/2}}{\Delta E}\tanh(\frac{\Delta E}{2T}))^2]^{1/2} \\ \Delta = (\vec{g}\cdot\vec{H}^{Cr}) \\ \delta = (f+e)\,g_a^2/2\,. \end{cases}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung Δ aufgrund der Ho-Cr-Wechselwirkung ist gegeben zu:

$$\text{(IV-10)} \qquad \begin{cases} \Delta = (\vec{g}\cdot\vec{H}^I)\,\phi + (\vec{g}\cdot\vec{H}^A) \\ \quad = \Delta^4 + \frac{\chi_\perp}{(g\mu_B S)^2}\cdot\frac{1}{2}(\vec{g}\vec{H}^I)^2\cdot\frac{[(\Delta E)^2-D^2]^{1/2}}{\Delta E}\tanh\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) \\ \Delta^4 = (\vec{g}\vec{H}^I)\,\phi^4 + (\vec{g}\cdot\vec{H}^A) \\ \phi^4 = \chi_\perp H^D/(g\mu_B S) \end{cases}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung ist also gegeben durch:

$$\text{(IV-9')} \qquad \begin{cases} \Delta E = [D^2+(\Delta^4+[\delta+\frac{\chi_\perp}{(g\mu_B S)^2}\,\frac{1}{2}(\vec{g}\vec{H}^I)^2-\frac{\vec{m}\cdot\vec{g}}{g^2/2}]^2]^{1/2} \\ \frac{\vec{m}\cdot\vec{g}}{g^2/2} = \frac{[(\Delta E)^2-D^2]^{1/2}}{\Delta E}\tanh\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) \end{cases}$$

wobei wir noch folgende Temperatur-Abhängigkeit für die Cr-Ho-Wechselwirkung annehmen wollen:

(IV-10')
$$\begin{cases} \Delta^4 = \Delta^4(0) \cdot B_{3/2}(T) \\ \dfrac{\chi_\perp}{(g\mu_B S)^2} \cdot \dfrac{1}{2} \cdot \left(\vec{q} \cdot \vec{H}^I\right)^2 = \dfrac{\chi_\perp}{(g\mu_B S_0)^2} \cdot \dfrac{1}{2} \left(\vec{q} \cdot \vec{H}^I(0)\right)^2 = \text{const.} \end{cases}$$

In den Ausdruck für die Nullfeld-Aufspaltung treten der Kristallfeldparameter D, die Konstanten $\Delta^4(0)$ und $\delta' = \text{const.}$ der Cr-Ho-Wechselwirkung und die Konstante δ der Ho-Ho-Wechselwirkung auf. Die gemessene Temperatur-Abhängigkeit von ΔE wurde auf verschiedene Weisen entsprechend (IV-9') und (IV-10') ausgewertet (Abbildung IV-14 und Tabelle IV-7):

I. Vernachlässigung der Ho-Ho- und der isotropen Ho-Cr-Wechselwirkung im gesamten Temperatur-Bereich. Die eingezeichneten Ergebnisse der Auswertungsmethoden (1) bis (4) enthalten diese Voraussetzung.
II. Berücksichtigung der oben erwähnten Wechselwirkungen ((5') und (5)).

Bei tieferen Temperaturen liefert die Berücksichtigung der Ho-Ho- und der isotropen Ho-Cr-Wechselwirkung unter Benutzung des D-Wertes aus dem Zeeman-Fit bei tiefen Temperaturen und dem $\Delta^4(0)$-Wert aus dem Hochtemperatur-Fit von $\Delta E^2(T)$ unter Vernachlässigung eben dieser Wechselwirkungen das beste Ergebnis. Im folgenden soll noch untersucht werden, welchen Einfluß die isotrope Ho-Cr-Wechselwirkung allein auf das Temperaturverhalten der Nullfeld-Aufspaltung $\Delta E^2(0)$ hat. Im Falle verschwindender Ho-Ho-Wechselwirkung gehen die Gleichungen (IV-10) und (IV-9') über in:

(IV-11)
$$\begin{cases} \Delta^2(0) = \left(\vec{q} \cdot \vec{H}^A\right) + \left(\vec{q} \cdot \vec{H}^I\right) \left[\phi^4 + \left(\vec{q} \cdot \vec{n}^{--}\right) \dfrac{\chi_\perp}{(g\mu_B S)^2} \dfrac{1}{\Delta E^2(0)} \right] \cdot \text{th}\left(\dfrac{\Delta E^2(0)}{2T} \cdot \Delta^2(0) \right) \\ \Delta E^2(0) = \left[D^2 + \left(\Delta^2(0)\right)^2 \right]^{1/2} \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich für $T \to 0$ ($th(x) \to 1$) leicht der Parameter $(\vec{g}\cdot\vec{H}^A)$ der anisotropen Ho-Cr-Wechselwirkung als Funktion des isotropen Parameters $(\vec{g}\cdot\vec{H}^I)$ bestimmen. Dies wurde getan unter Verwendung der Werte für die Cr-Parameter ϕ^4 und $\chi_\perp$ von $YCrO_3$ [20] und der Werte $\Delta^2(0)$ und $\Delta E^2(0)$ aus dem Fit der Zeeman-Messung H II b (Tabelle IV-7). Für ein so ermitteltes Parameter-Paar $(\vec{g}\cdot\vec{H}^I, \vec{g}\cdot\vec{H}^A)$ läßt sich nun wieder die Temperaturabhängigkeit von $\Delta E^2(0)$ nach Gleichung (IV-11) mit Hilfe eines Selbstkonsistenz-Verfahrens berechnen. In Abbildung (IV-15) ist das Ergebnis für 6-Wertepaare (Tabell IV-8) dargestellt.

Es lassen sich nur die beiden Fälle $\chi_\perp < 0$ und $\chi_\perp > 0$ unterscheiden. Die in jedem Fall möglichen vier Permutationen $(\pm\Delta^2(0), \pm(\vec{g}\cdot\vec{H}^I))$ und $(\pm\Delta^2(0), \mp(\vec{g}\cdot\vec{H}^I))$ für das Paar $(\Delta^2(0), (\vec{g}\cdot\vec{H}^I))$ liefern dasselbe Ergebnis - allerdings für andere Quotienten $(\vec{g}\cdot\vec{H}^I)/(\vec{g}\cdot\vec{H}^A)$.

Eine negative Suszeptibilität $\chi_\perp$ ist aber unphysikalisch, woraus folgt, daß die isotrope Cr-Ho-Wechselwirkung nur zu einem Anwachsen der Dublett-Aufspaltung bei tiefen Temperaturen führen kann. Abschließend kann aus dem Absinken von $\Delta E^2(0)$ bei tiefen Temperaturen nur geschlossen werden, daß dessen Ursache allein in der Ho-Ho-Wechselwirkung oder in einem kombinierten Effekt von Ho-Ho- und isotroper Ho-Cr.Wechselwirkung zu suchen ist. Der bestimmte Wert für δ kann deshalb als untere Grenze für die Ho-Ho-Wechselwirkungsenergie angesehen werden.

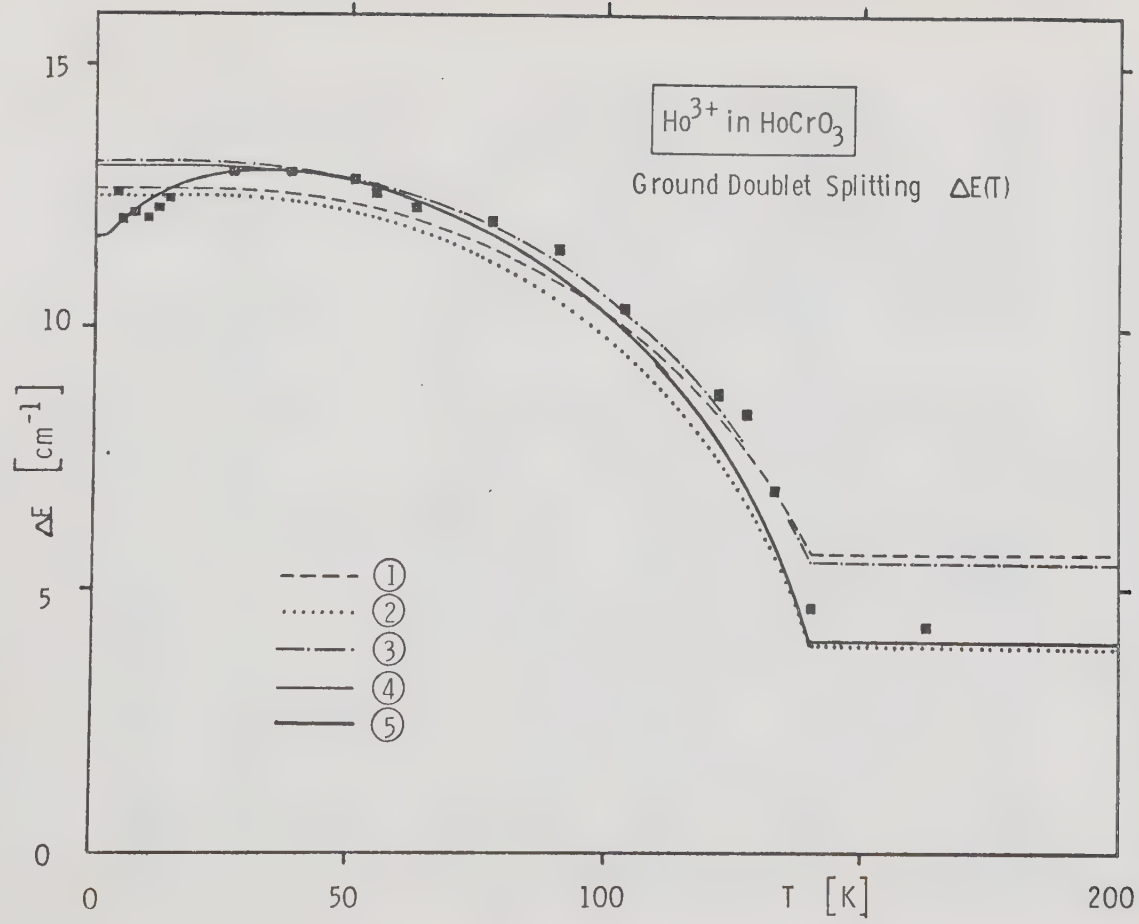

Ho^{3+} in $HoCrO_3$
Ground Doublet Splitting ΔE(T)
15
10
5
0
ΔE [cm^{-1}]
0
50
100
T [K]
200
① ② ③ ④ ⑤

Abb. IV-14

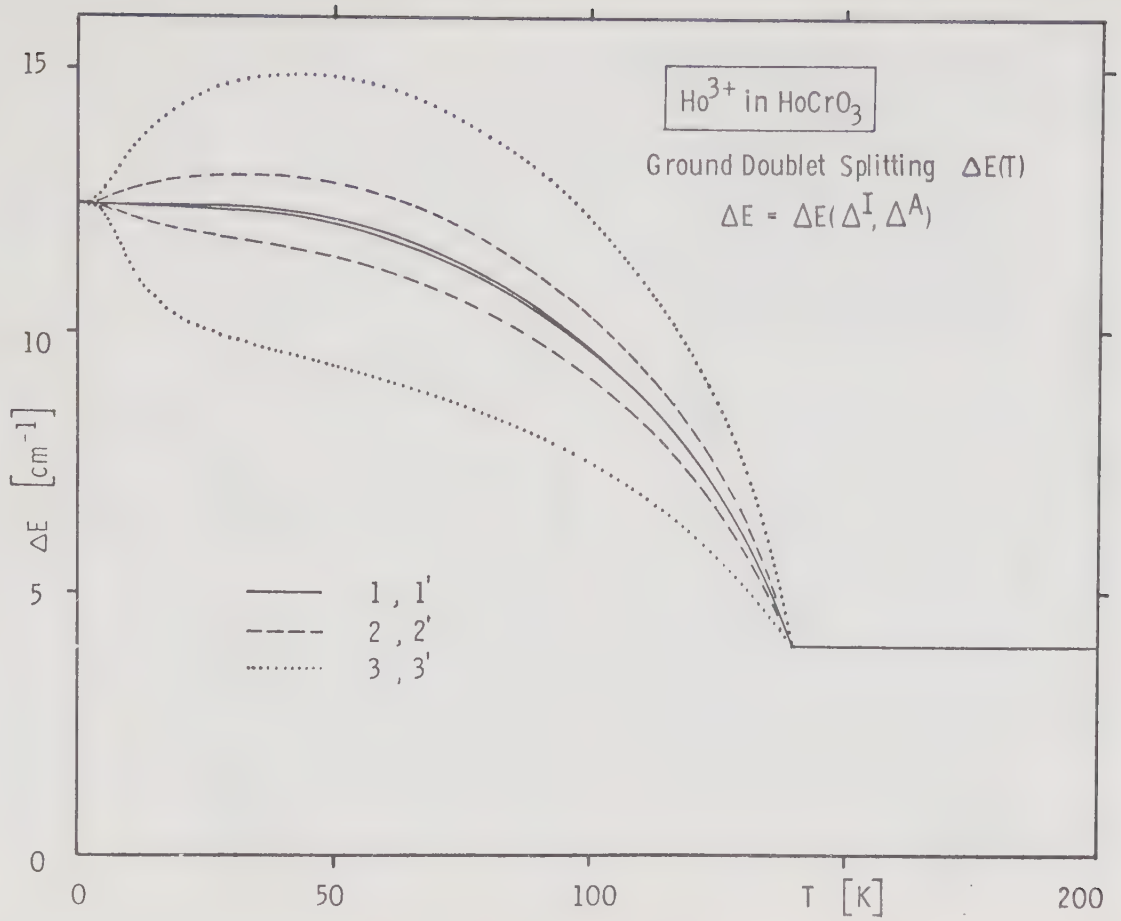

Ho^{3+} in $HoCrO_3$
Ground Doublet Splitting ΔE(T)
ΔE = ΔE(Δ^I, Δ^A)
15
10
5
0
ΔE [cm^-1]
0
50
100
T [K]
200
1 , 1'
2 , 2'
3 , 3'

Abb. IV-15

TABELLE IV-7: Ho^{3+} in $HoCrO_3$; Nullfeldaufspaltung-Parameter des Grunddubletts.

$(\vec{g}\,\vec{H}^{Cr})$ $[cm^{-1}]$	D $[cm^{-1}]$	$\delta+\delta'$ $[cm^{-1}]$	Methode
11.30	5.70	0	1. $E^2(T)$-Fit
11.85	4.00	0	2. $E^2(H)$-Fit bei tiefen Temperaturen
11.90	5.56	0	3. $E^2(T)$-Fit bei hohen Temperaturen
12.48	4.00	0	4. E (T)-Fit bei hohen Temperaturen mit D aus 2.
12.73(±.3)	4.00	-1.8(±.6)	5. $E^2(T)$-Fit mit D aus 2.
12.48	4.00	-1.5(±.6)	6. $E^2(T)$-Fit mit D aus 2. und $(\vec{g}\,\vec{H}^{Cr})$ aus 3.

TABELLE IV-8: Für die Rechnungen benutzte Δ^I und Δ^A-Werte.

	Δ^I $[cm^{-1}]$	Δ^A $[cm^{-1}]$	Δ^I/Δ^A	$\Phi^{\perp}$ [mrad]	$\Delta E^2(0)$ $[cm^{-1}]$
1	10.43	11.63	..90	13.4	12.5
2	34.75	10.49	3.31	"	"
3	69.50	7.34	9.45	"	"
1'	10.43	12.10	.86	-13.4	"
2'	34.75	13.30	2.62	"	"
3'	69.50	16.50	4.22	"	"

Die spontane Magnetisierung $M_a(0)$ in der $\Gamma_2(F_x)$-Phase ist gegeben durch

$$M_a = \frac{g_a}{2} \cdot \left(1 - \frac{D^2}{[\Delta E^2(0)]^2}\right)^{1/2} \cdot \text{th}\left(\frac{\Delta E^2(0)}{2T}\right) . \qquad \text{(IV-8')}$$

Der Sättigungswert für T→0 ist aufgrund der endlichen Kristallfeld-Aufspaltung D kleiner als der g_a-Faktor. Auf diese Tatsache wurde schon ausführlich von BIDEAUX et al.[60] und COOPER[66] hingewiesen. Die in Abbildung IV-12 eingezeichneten Karos sind die nach (IV-8') aus den gemessenen Nullfeldaufspaltungen $\Delta E^2(0)$ errechneten Werte für die spontane Magnetisierung mit D = 4 cm^{-1} und $g_a = 7.0\mu_B$. Die durchgezogene Kurve entspricht der nach (IV-8') und (IV-11) unter Vernachlässigung der Ho-Ho-Wechselwirkung und der isotropen Ho-Cr-Wechselwirkung ($\vec{g}\cdot\vec{H}^I$) berechneten Abhängigkeit der Spontanmagnetisierung von der Temperatur mit D = 4 cm^{-1}, $\Delta^2(0) = \Delta^4(0) = 11.85$ cm^{-1} und $g_a = 7.0\mu_B$.

5.3.2 $H_b > 0$: Zeemanaufspaltung $H \parallel b$

Im folgenden wird stets die Ho-Ho-Wechselwirkung vernachlässigt. Ihre Berücksichtigung führt auf mathematische Probleme, deren Lösung zwar möglich ist - zumindest für den Fall feldunabhängiger Cr-Ho-Energie ist das Verfahren nach BIDAUX et al.[60] nach Einführung eines konstanten Molekularfeldes neben der Ho-Ho-Wechselwirkung durchführbar - , aber nicht sinnvoll erscheint, da die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen auch ohne ihre Berücksichtigung recht gut ist. Die unter dieser Voraussetzung geltenden Formeln für die Dublett-Aufspaltungen und Magnetisierungen der zwei nichtäquivalenten Ho^{3+}-Plätze sind durch Gleichung (IV-5) gegeben, indem man $\dot{\varphi}$ und ℓ gleich Null und $\sin\vartheta$ gleich eins setzt. Die aus der Minimum-Bedingung bezüglich $\dot{\varphi}$ resultierende implizite Gleichung für die Cr-Ho-Wechselwirkungsenergie $(\vec{g}\cdot\vec{H}^{Cr})$ gewinnt man aus (IV-14) mit $\sin\vartheta = 1$. In Abbildung (IV-16) sind die für die drei in Tabelle (IV -8) angegebenen Wertepaare (Δ^I, Δ^A) berechneten Dublett-Aufspaltungen für die Temperaturen T = 1.0K und T = 1.8K zu finden. Es zeigt sich, daß eine beträchtliche isotrop-symmetrische Ho-Cr-Wechselwirkung (Δ^I = 100K) zu einem deutlichen Abweichen vom "normalen" Zeemaneffekt bei tiefen Temperaturen (T = 1.8K) führt. Mit der Annahme, daß die Phase $\Gamma_2(F_x)$ bis zum Reorientierungsfeld stabil ist, läßt sich daraus wieder auf eine kleine isotrop-symmetrische Ho-Cr-Energie ($(\vec{g}\cdot\vec{H}^I) \leq 50K$) schließen. Zusätzlich ist der Zeemaneffekt für die Phase $\Gamma_4(F_z)$ eingezeichnet. Die beträchtliche Abweichung der Meßpunkte oberhalb von H_b^R kann nur auf die Ho-Ho-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

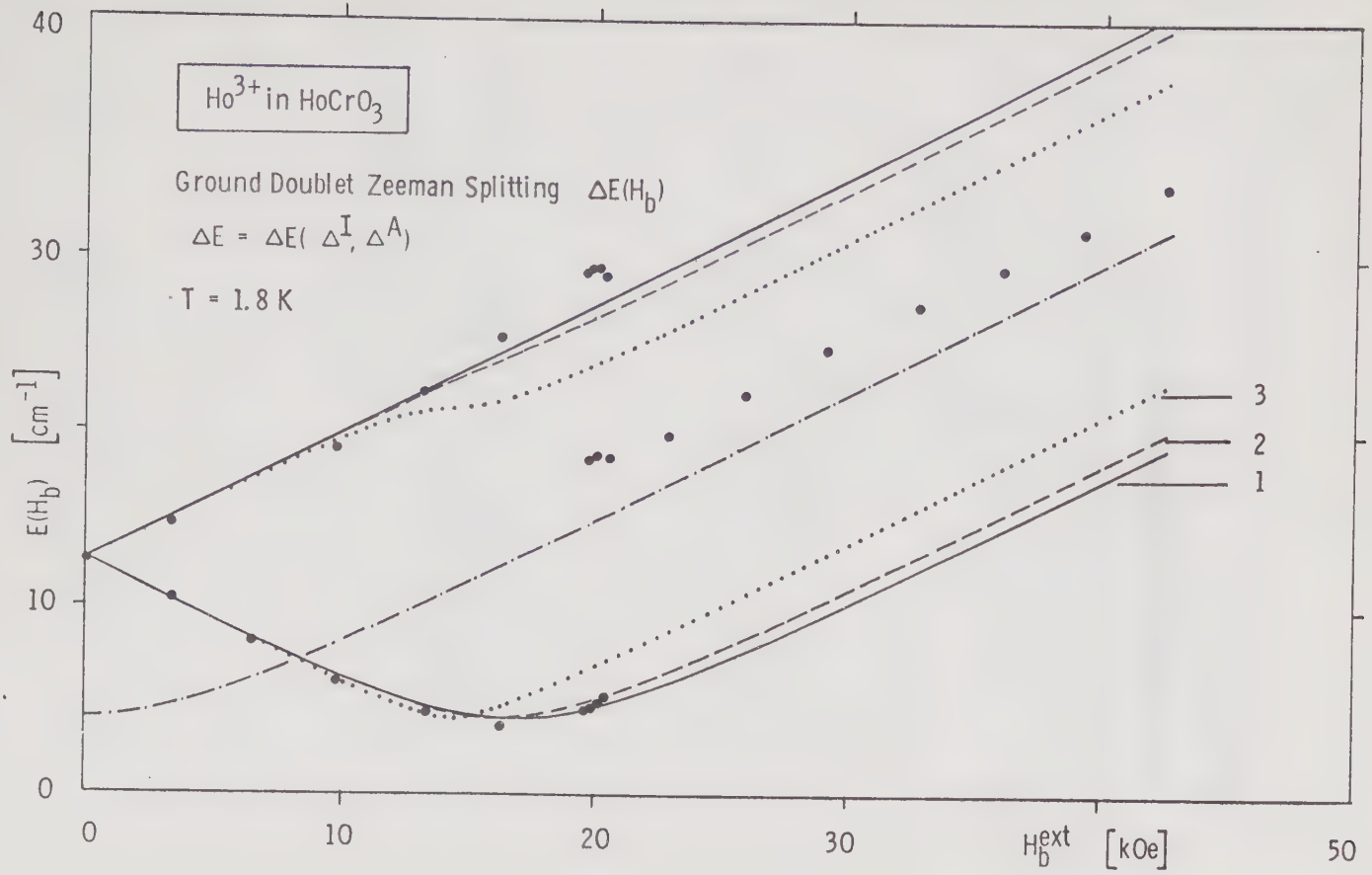

Ho^{3+} in $HoCrO_3$
Ground Doublet Zeeman Splitting $\Delta E(H_b)$
$\Delta E = \Delta E(\Delta^I, \Delta^A)$
T = 1.8 K
$E(H_b)$ [cm^{-1}]
H_b^{ext} [kOe]
0
10
20
30
40
50
1
2
3

Abb. IV-16

5.4 Rotationsphase Γ_{24}

5.4.1 Freie Energie und Dublett-Aufspaltung

Für den Fall der Vernachlässigung der Ho-Ho-Wechselwirkung ergibt sich für die bezüglich ϕ minimalisierte Freie Energie

(IV-12)
$$\tilde{F}(\theta) = \tfrac{1}{2}\chi_\perp/(g\mu_B S)^2 \cdot \left(F_\phi^{RE}\right)^2 + \Delta E_A \cdot \sin^2\theta - \tfrac{1}{2}T\left\{\ln 2\mathrm{ch}\left(\frac{\Delta E_1}{2T}\right) + \ln 2\mathrm{ch}\left(\frac{\Delta E_2}{2T}\right)\right\}$$

und die Singulett-Singulett-Aufspaltungen ΔE_i

(VI-13)
$$\begin{cases} \Delta E_i = \left[D^2 + (\vec{g}_i \vec{H}_i)^2\right]^{1/2} \\ (\vec{g}_i \vec{H}_i) = (\vec{g}_i \vec{H}_i^{Cr})\sin\theta + \vec{g}_i^{\perp}\vec{H} \\ \vec{H}_i^{Cr} = (\vec{H}^I\phi \pm \vec{H}^A) \end{cases}$$

Die Minimum-Bedingung bezüglich ϕ lautet in Form der impliziten Gleichung für $(\vec{g}\cdot\vec{H}_i^{Cr})$

(IV-14)
$$\begin{cases} (\vec{g}\vec{H}^{Cr}) = (\vec{g}\vec{H}^I)\phi^4 + (\vec{g}\vec{H}^A) - \dfrac{\chi_\perp}{(g\mu_B S)^2}(\vec{g}\vec{H}^I)^2 \cdot F_\phi^{RE}/(\vec{g}\vec{H}^I) \\ F_\phi^{RE}/(\vec{g}\vec{H}^I) = -\dfrac{1}{4}\left\{\dfrac{(\vec{g}_1\vec{H}^{Cr})\sin\theta + \vec{g}_1^{\perp}\vec{H}}{\Delta E_1} th\left(\frac{\Delta E_1}{2T}\right) + \dfrac{(\vec{g}_2\vec{H}^{Cr})\sin\theta + \vec{g}_2^{\perp}\vec{H}}{\Delta E_2} th\left(\frac{\Delta E_2}{2T}\right)\right\}\sin\theta \end{cases}$$

Die Minimumbedingung der Freien Energie bezüglich Θ gegeben durch

(IV-15) $$2\Delta E_A \cdot \sin\Theta \cdot \cos\Theta = \frac{(\vec{q}\cdot\vec{H}^{Cr})}{(\vec{q}\cdot\vec{H}^{I})}\left(-F_\phi^{RE}/\sin\Theta\right)\cdot\cos\Theta \quad .$$

Schließlich seien noch die Stabilitätsbedingungen[76] angegeben:

(IV-16) $$\begin{cases} F_{\Theta\Theta}\cdot F_{\phi\phi} - (F_{\Theta\phi})^2 > 0 \\ F_{\Theta\Theta} > 0 \\ F_{\phi\phi} > 0 \quad . \end{cases}$$

Die explizite Form sei hier nur für die Konfigurationen $\Gamma_2(F_x)$ und $\Gamma_4(F_z)$ angegeben:

(IV-16')
$$\Gamma_2 \quad \begin{cases} F_{\phi\phi} = (g\mu_B S)^2/\chi_\perp + \partial_\phi\left(F_\phi^{RE}/\sin\Theta\right) \geq 0 \\ F_{\Theta\Theta} = -2\Delta E_A - (\vec{q}\,\vec{H}^{Cr})/(\vec{q}\cdot\vec{H}^{I})\cdot F_\phi^{RE} \geq 0 \\ F_{\Theta\phi} = 0 \end{cases}$$

$$\Gamma_4 \quad \begin{cases} F_{\phi\phi} = (g\mu_B S)^2/\chi_\perp \geq 0 \\ F_{\Theta\Theta} = 2\Delta E_A - \frac{(\vec{q}\cdot\vec{H}^{Cr})^2}{2(\Delta E)^3}\left\{ D^2 \cdot \text{th}\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) \right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{\Delta E}{2T}(g_c H)^2 \cdot \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\Delta E}{2T}\right)} \right\} \geq 0 \\ F_{\Theta\phi} = 0 \end{cases}$$

5.4.2 Diskussion des Phasenüberganges in Hochtemperatur-Näherung

Für hohe Temperaturen und kleine Felder ergibt sich für die Ho-Cr-Wechselwirkungsenergie $(\vec{q}\cdot\vec{H}^{Cr})$, die Freie Energie und die Minimumbedingungen:

(IV-17)

$$
\begin{aligned}
&(\vec{q}\cdot\vec{H}^{Cr}) = (\vec{q}\cdot\vec{H}^{4Cr})/[1 - A/T\cdot\sin^2\theta] \\
&\tilde{F} \quad = \Delta E_A\left[1 - \frac{T_4}{T}/[1 - A/T\cdot\sin^2\theta]\right]\sin^2\theta \\
&\tilde{F}_\theta \quad = 2\tilde{F}/\sin\theta\cdot\cos\theta \\
&T^4 \quad := (\vec{q}\cdot\vec{H}^{4Cr})^2/8\Delta E_A \\
&A \quad := \frac{1}{4}\chi_\perp/(\varrho_r\mu_B S)^2\cdot(\vec{\varrho}_r\cdot\vec{H}^I)^2 \\
&\Gamma_2: \quad F_{\theta\theta}\geq 0 \sim T^4 \geq T[1 - A/T]^2 \;;\; F_{\phi\phi}\geq 0 \sim T > A \\
&\Gamma_4: \quad F_{\theta\theta}\geq 0 \sim T^4 \leq T
\end{aligned}
$$

Die Phase $\Gamma_4(F_z)$ ist stabil für Temperaturen $T \geq T_4$, die Phase $\Gamma_2(F_x)$ für Temperaturen $T \leq T_2$. T_2 ist für positives A, d.h. für positive Suszeptibilität $\chi_\perp$ (dies ist immer gegeben), größer als T_4: Für Temperaturen $T > T_2$ befindet sich das System in der Phase $\Gamma_4(F_z)$, während es sich für $T < T_4$ in der Phase Γ_2 befindet. Die Stabilitätsbereiche der beiden Phasen überlappen sich also, und der Übergang ist von 1. Art.

5.5. Phasendiagramm für $\Gamma_2(F_x)$ und $\Gamma_4(F_z)$; Reorientierungsfeld

Die Stabilitätsgrenzen für beide Phasen wurden aus $F_{ee} = 0$ unter Benutzung von (IV-14) berechnet. Das Ergebnis ist in den Abbildungen (IV-17,18) zu ersehen: Abbildung (IV-17) zeigt die Phasengrenzen für 3 Parameterpaare ($\vec{g}\cdot\vec{H}^I$, $\vec{g}\cdot\vec{H}^A$). Die Anisotropie wurde groß gewählt ($\Delta E_A = 0.7\ cm^{-1}$) zwecks Veranschaulichung. Oberhalb des kritischen Feldes $H_b^{R\,\pi/2}(T)$, das jeweils durch die obere Kurve gegeben ist, ist die Phase Γ_2 instabil; unterhalb des kritischen Feldes $H_b^{RO}(T)$ (untere Kurve) kann die Phase Γ_4 nicht existieren. Die Fläche zwischen den beiden Kurven gibt den Koexistenzbereich wieder, der typisch ist für Phasenübergänge erster Art.

Es ist nicht versucht worden, die Grenze, bei der die Freien Energien in beiden Phasen gleich sind - sie dürfte am ehesten die experimentelle $H_b^R(T)$-Kurve wiedergeben - zu berechnen. Es wurde nur darauf geachtet, daß die Meßpunkte gut innerhalb des Koexistenzbereiches liegen. Das Ergebnis der besten Anpassung ist in den Abbildungen IV-18A und IV-18B zu sehen.

5.6. Magnetisierung $M_b(H\,\|\,b)$ und Suszeptibilität $\chi_b(0,T)$ in den Phasen Γ_2 und Γ_4

Im Abschnitt 5.2. wurde schon beschrieben, wie die Magnetisierung $\chi_b(H_b)$ der Ho^{3+}-Untergitter zu berechnen ist. Abbildung IV-10 zeigt den für die drei Wertepaare (Δ^I, Δ^A) berechneten Verlauf bei T=2.0K. Verwendet wurden die Grunddublett-Parameter unserer Optik-Messungen (Tabelle IV-5 und IV-6). Die Suszeptibilität $\chi_b(0,T)$ in der Phase $\Gamma_2(F_x)$ ist gegeben zu

$$\chi_b(0,T) = \frac{g_b^2}{2}\left\{\frac{\Delta^2}{(\Delta E)^3}\,th\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) - \frac{1}{2T}\,\frac{(\Delta)^2}{(\Delta E)^2}\,th^{-1}\left(\frac{\Delta E}{2T}\right)\right\} \qquad \text{(IV-18)}$$

Der berechnete Verlauf ist in Abbildung IV-11 dargestellt. Magnetisierung und Suszeptibilität ergeben für die Ho-Cr-Wechselwirkung (Δ^I,Δ^A) ein Wertepaar zwischen (2) und (3).

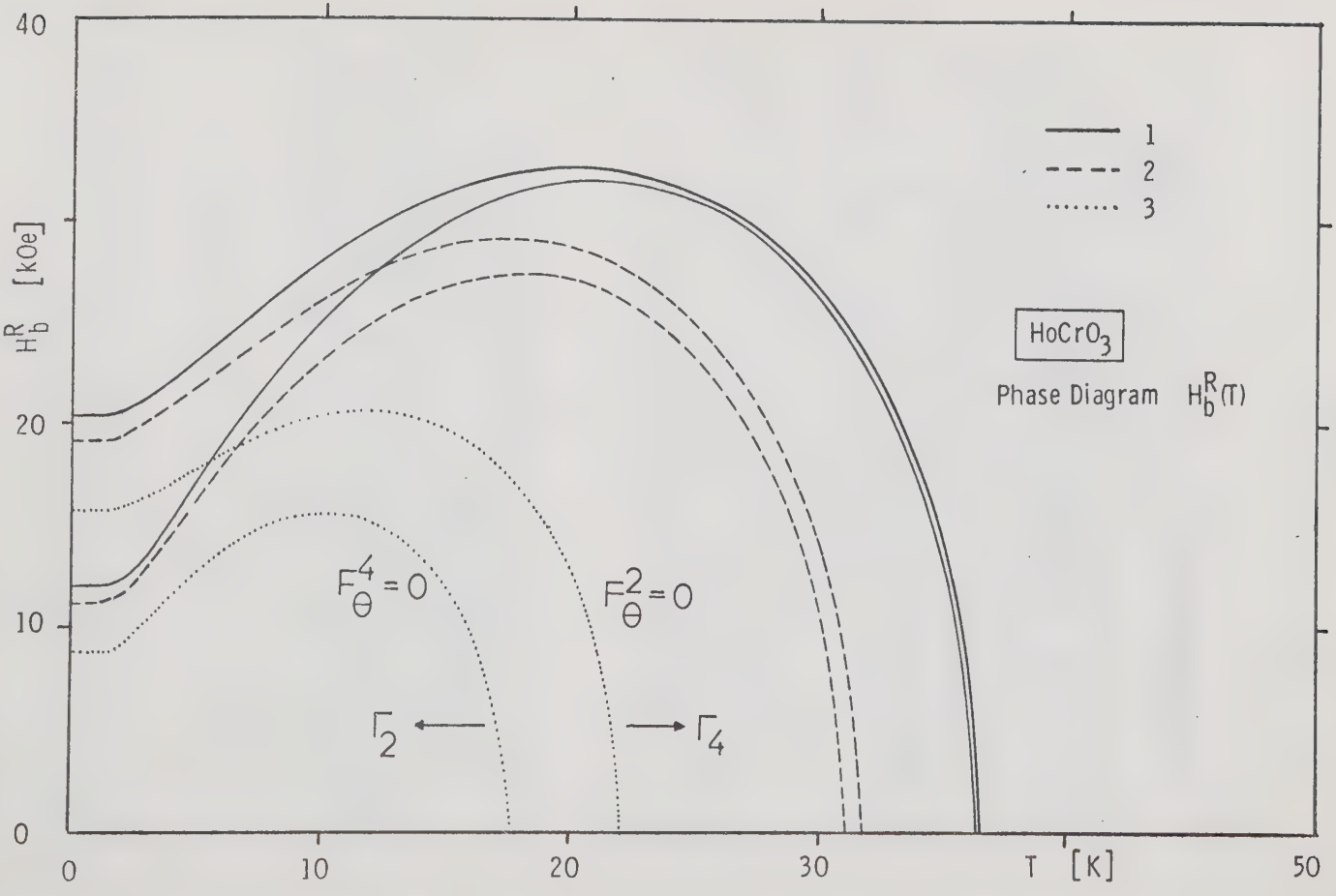

40
20
10
0
H_b^R [kOe]
0
10
20
30
T [K]
50
1
2
3
$HoCrO_3$
Phase Diagram $H_b^R(T)$
$F_\theta^4 = 0$
$F_\theta^2 = 0$
Γ_2
Γ_4

Abb. IV-17

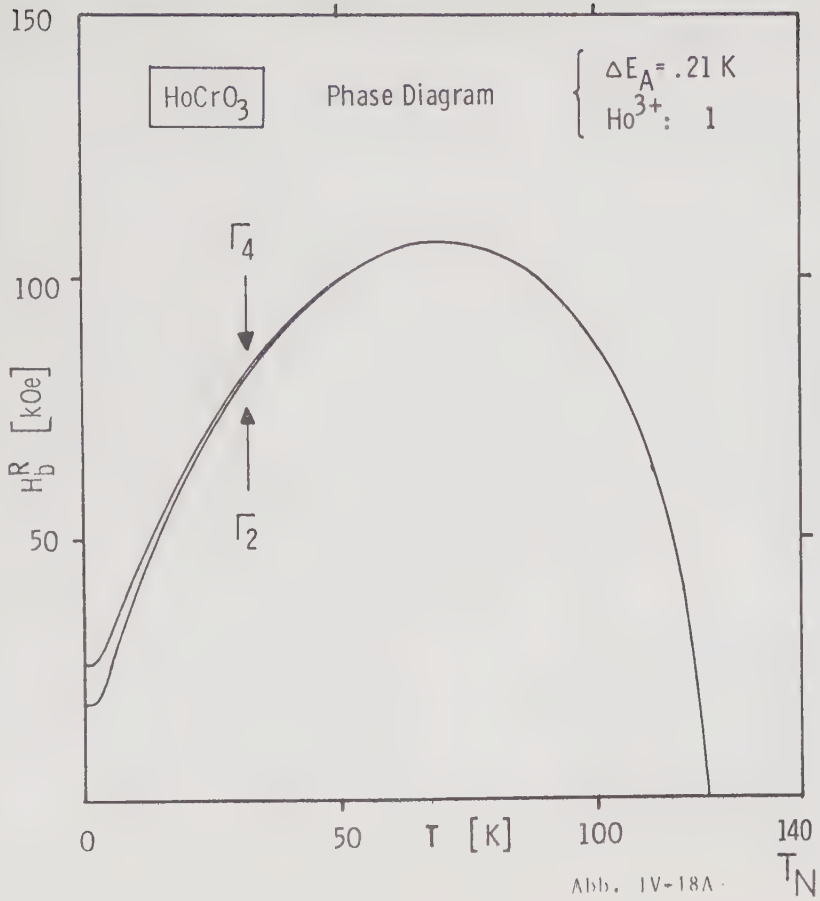


Abb. IV-18A

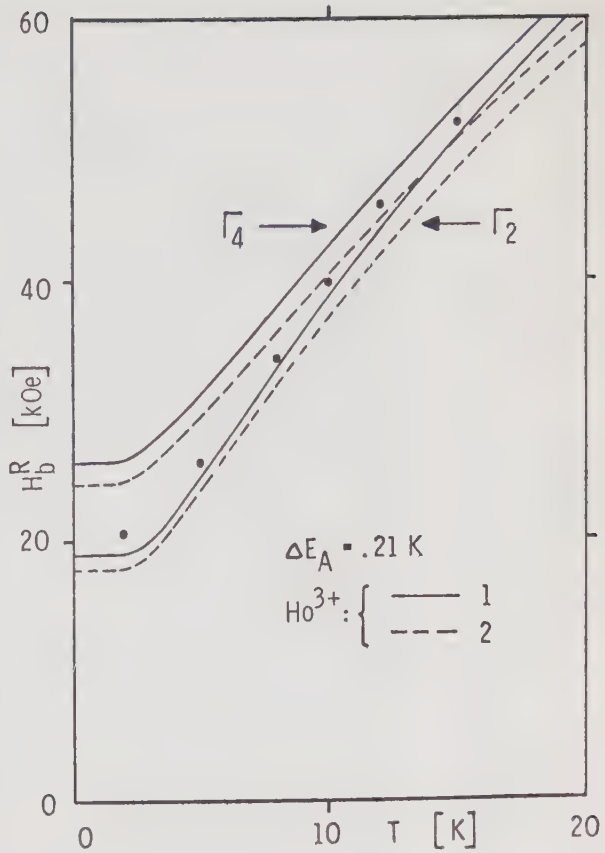


Abb. IV-18B

6. DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG

In Tabelle IV-9 sind die relevanten Ho^{3+}-Parameter im magnetischen Zustand von $HoCrO_3$ zusammengefaßt. Verglichen werden unsere Optik-Werte mit den von HORNREICH [40] aus Magnetisierungs- und Suszeptibilitäts-Messungen am Einkristall und von PATAUD [24] aus Magnetisierungs- spezifische Wärme-Messungen am Pulver gewonnenen Daten. Unsere Wechselwirkungsenergien sind um etwa 15% größer als die von HORNREICH [40]. Die Parameter des g-Tensors stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Für den Fall, daß die RE-RE-Wechselwirkung klein gegen die RE-Cr-Wechselwirkung und somit in guter Näherung vernachlässigbar ist, und zusätzlich der isotrop-symmetrische Anteil der RE-Cr-Wechselwirkung keine Rolle spielt, geben Fits von Magnetisierung und Suszeptibilität gute Werte für die Grundzustandseigenschaften der RE^{3+}-Ionen.

TABELLE IV-9: Ho^{3+} in $HoCrO_3$

Reference	HORNREICH[40] (Single Crystal Magnetization/ Susceptibility)	PATAUD[24]/BERTAUT[15] (Powder Magnetization/ Specific Heat)	This Work (Optical Absorption Zeeman Spectroscopy)	
			$H < H_b^R$	$H > H_b^R$
D [K]	4 (±2)		5.7(±.3)	(5.7)
Δ_o^{TT} [K]	14.7(±.2)		16.7(±.3)	
Δ_o^{HT} [K]			17.4(±.3)	
ΔE_o^{TT} [K]	15.2	16	17.3(±.3)	
ΔE_o^{HT} [K]			17.8(±.3)	
g_a [u_B]		6.8[15]	7.0(±.3)	
g_b [u_B]		14.0[15]	15.0(±.3)	
g [u_B]	17.3(±.3)	15.4	16.6(±.3)	
φ [°]	25 (±1)		25 (±1)	
δ [K]	130 (±5)		112.9(±.6)	

LITERATURVERZEICHNIS

1. ANDERSON,P.W., Solid State Physics, F. Seitz and D.Turnbull (Ed.), Vol. 14, p.99, Academic Press, 1963
2. MORIYA,T., Magnetism, G.T.Rado and H.Suhl (Ed.), Vol. 1, p.86, Academic Press, 1963
3. KANOMORI,J., Magnetism, G.T.Rado and H.Suhl (Ed.), Vol. 1, p.156, Academic Press, 1963
4. BAKER,J.M., Reports on Progress in Physics 34,109 (1971)
5. LEVY,P.M., Phys. Rev. 177, 509 (1969)
6. WOLF,W.P., Journal de Physique 32, C1-26 (1971)
7. GELLER,S., and E.A. WOOD, Acta Cryst.9,563 (1956)
8. GELLER,S., Acta Cryst. 9, 1019 (1956)
9. GILLEO,M.A., Acta Cryst. 10,161 (1957)
10. GELLER,S., Acta Cryst. 10,143 (1957)
11. GELLER,S., Acta Cryst. 10,248 (1957)
12. GELLER,S., J.Chem. Phys. 24, 1236 (1956)
13. VAN DER ZIEL,J.P., and L.G. VAN UITERT, Phys.Rev. 179, 343 (1969)
14. BERTAUT,E.F., and J.MARESCHAL, Solid State Comm. 5, 93 (1967)
15. BERTAUT, E.F., G.BUISSON, A.DELAPALME, B.VAN LAAR, R.LEMAIRE, J.MARESCHAL, G.ROULT, J.SCHWEITZER, V.U.VAN QUI, H.BARTHOLIN, M.MERCIER and R.PAUTHENET, Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham 1964, p.275
16. WHITE,R.L., J.Appl.Phys. 40, 1061 (1969)

17. KOEHLER,W.C., E.O.WOLLAN, and M.K.WILKINSON, Phys.Rev. 118 58 (1960)

18. BERTAUT,E.F., Magnetism, G.T.Rado and H.Suhl (Ed.), Vol.III Academic Press, 1963

19. HERRMAN,G.F., Phys.Rev. 133, A1334 (1964)

20. JACOBS,I.S., H.F. BURNE, and L.M.LEVINSON, J.Appl.Phys. 42, 1631 (1971)

21. SANINA,V.A., E.I.GOLOVENCHITS,T.A.FOMINA, and A.G.GUREVICH, J. Physique 32, C1 (1971)

22. DE COMBARIEU,A., J.MARESCHAL, J.C.MICHEL, J.SIVARDIÈRE, Solid State Comm.6, 257 (1968)

23. TSUSHIMA,K., I.TAKEMURA, and S.OSAKA, Solid State Comm.7 71 (1969)

24. PATAUD,P. and J.SIVARDIÈRE, J. Physique 31, 1017 (1970)

25. SHTRIKMAN,S., B.M.WANKLYN, and I.YAEGER, Intern.J.Magnetism 1 327 (1971)

26. TSUSHIMA,K., K.AOYAGI, and S.SUGANO, J.Appl.Phys. 41, 1238 (1970)

27. TSUSHIMA,K., T.TAMAKI, and R.YAMAURA, Proc. Intern.Conf. on Magnetism, Moscow, 1973

28. IIDA,S., K.OHBAYASHI, and S.KAGOSHIMA, J.Physique 32, C1 654 (1971)

29. MALOZEMOFF,A.P., J.Phys.Chem.Solids 32, 1669 (1971)

30. COURTHS,R., S.HÜFNER, and J.PELZL, Z.Physik 249, 445 (1972)

31. COURTHS,R., S.HÜFNER, and J.PELZL, Solid State Comm. 8, 1163 (1970)

32. HÜFNER,S., J.Physique 32, C1-710 (1971)

33. EIBSCHÜTZ,M., L.HOLMES, J.P.MAITA, and L.G.VAN UITERT, Solid State Comm. 8, C1-710 (1971)

34. MELTZER,R.S. and H.W.MOOS, J.Appl.Phys. 41, 1240 (1970)

35. VEYRET,C., J.B.AYASSE, J.CHAUSSY, J.MARESCHAL, and J. SIVARDIÈRE, J. Physique 31, 607 (1970)

36. GORODETSKY,G., B.SHARON, and S.SHTRIKMAN, J.Appl.Phys. 39, 1371 (1968)

37. BERTAUT,E.F., J.MARESCHAL, and G.F.DE VRIES, J.Phys.Chem.Solids 28, 2143 (1967)

38. EIBSCHÜTZ,M., R.L.COHEN, K.W.WEST, Phys.Rev. 178, 572 (1969)

39. BERTAUT,E.F., G.BASSI, G.BUISSON, P.BURLET, J.CHAPPERT, A.DELAPALME, J.MARESCHAL, G.ROULT, R.ALEONARD, R.PAUTHENET, and J.P.REBOUILLAT, J.Appl.Phys. 37, 1038 (1966)

40. HORNREICH,R.M., B.M.WANKLYN, and I.YAEGER, Intern. J. Magnetism 2, 77 (1972)

41. HORNREICH,R.M. and Y.KOMET, Solid State Comm. 11, 969 (1972)

42. FAULHABER,R., S.HÜFNER, E.ORLICH, and H.SCHUCHERT, Z.Physik 204, 101 (1967)

43. ALLAIN,Y., J.E.BOUREE, J.DENIS, J.WAYNFLASZ, M.LECOMPTE, J. Physique 32 C1-494 (1971)

44. WALLING,J.C. and R.L.WHITE,
I. Optical Absorption Zeeman Spectroscopy of $HoFeO_3$
II. A Study of Magnetic Interactions in $HoFeO_3$,
Stanford Electronic Laboratories; Stanford, California, 1974

45. MALOZEMOFF, A.P.,
The Optical and Magnetic Properties of Thulium Orthoferrite, Technical Report No. 5503-1, Stanford Electronic Laboratories, Stanford, California, 1970

46. YAMAGUCHI,T., J. Phys. Chem. Solids 35, 479 (1974)

47. TYABLIKOW,S.W., Quantentheoretische Methoden des Magnetismus, Stuttgart, 1969, B.G.Teubner

48. THOMAS,H., Theory of Condensed Matter, p. 357; International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968

49. TINKHAM,M. Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964

50. FICK,E. and G.JOOS, Handbuch der Physik XXVIII, p.79, Springer-Verlag, Berlin, 1957

51. BETHE,H.A., Annln. Phys. 3, 133 (1929)

52. GRIFFITH,J.S., The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, New York, 1961

53. GRIFFITH,J.S., Phys. Rev. 132, 316 (1963)

54. COHEN-TANNOUDJI,C., B.DIU, F.LALOE, Mêchanique Quantique I, Herman, Paris, 1973

55. WHITE,R.M., Quantum Theory of Magnetism, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970

56. STANLEY,H.E., Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1971

57. FALK,G. Theoretische Physik, Bd.II, Thermodynamik, Heidelberger Taschenbücher Bd. 27, Springer, Berlin, 1968

58. LEVINSON,L.M., M.LUBAN, and S.SHTRIKMAN, Phys.Rev. 187, 715 (1969)

59. BIDAUX,R., P.CARRARA, and B.VIVET, J.Phys.Chem.Solids 28 2453 (1967)

60. BIDAUX,R., A.GAVIGNET-TILLARD, and J.HAMAN, J.Physique 34, 19 (1973)

61. HERRMAN,G.F., J.Phys.Chem.Solids 24, 597 (1963)

62. TREVES,D., Phys.Rev. 125, 1843 (1962)

63. LEVINSON,L.M. and S.SHTRIKMAN, Solid State Comm. 8,209 (1970)

64. HORNREICH,R.M., K.A.PENSON, and S. SHTRIKMAN, J. Phys. Chem. Solids 33, 433 (1972)

65. SIVARDIERE,J. Solid State Comm. 7, 1555 (1969)

66. COOPER,B.R., J.Physique 32, C1-958 (1971)

67. WANG,Y. and B.R.COOPER, Phys.Rev. 185, 696 (1969)

68. WANG,Y. and B.R.COOPER, Phys.Rev. 172, 539 (1968)

69. HOLMES,L., M.EIBSCHÜTZ, L.G.VAN UITERT, J.Appl.Phys. 41, 1184 (1970)

70. MELTZER,R.S., Phys.Rev. B2, 2398 (1970)

71. SCHUCHERT,H., S.HÜFNER, and R.FAULHABER, Z.Physik 220, 280 (1969)

72. WOOD,D.L., L.M.HOLMES, and J.P.REMEIKA, Phys.Rev. 185, 689 (1969)

73. WIEDEMANN,W, and W.ZINN, Z. angew. Phys. 20, 327 (1966)

74. MOSKVIN,A.S., Sov. Phys. Solid State 12, 2593 (1971)

75. HELLWEGE,K.H., Einführung in die Festkörperphysik II, Springer-Verlag, Berlin, 1968

76. SMIRNOW,W.I., Lehrgang der höheren Mathematik, Teil I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin , 1962

77. ABT,P., Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1972

78. FURRER,R., Dissertation, Freie Universität Berlin, 1972

79. GERMER,R., Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1972

80. SEIFF,F., Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1974

81. BRINKMANN,J., Dissertation, Freie Universität Berlin, 1975

82. BAUMERT,R., Dissertation, Freie Universität Berlin, 1975

83. ROSSAT-MIGNOD,J., et F.TCHEOU, J. Physique 33, 423 (1972)

84. HAWKES,J.F.B., and M.J.M.LEASK, J. Phys. C.: Solid State Phys. 5, 1705 (1972)

Diese Arbeit wurde im Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE 1A) des Fachbereichs Physik der Freien Universität durchgeführt.
Die Anregung zur experimentellen Untersuchung der Orthochromite gab Prof. Dr. S. Hüfner.
Ich bedanke mich bei den Mitgliedern der Optikgruppe, die in den Jahren von 1969 bis 1974 mit meiner Arbeit Berührung hatten, den Herren P.Abt, R.Baumert, J.Brinkmann, R.Furrer, R.Germer, S.Hüfner, J.Pelzl, H.Schulz, P.Schultze, F.Seiff und P.Steidl, für die Zusammenarbeit.
Ich danke Frau Sedatis für die Anfertigung der zahlreichen Abbildungen und Frau Faltenbacher für das Schreiben des Manuskripts.
Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Lebenslauf

Name	:	Ralf Henry Courths
Geburtstag, -ort:		15. 6. 1943, Berlin
September 1949 - März 1955	:	Besuch der Grundschule in Berlin-Charlottenburg
April 1955 - Februar 1962	:	Besuch des Gymnasiums (Sophie-Charlotte-Schule) in Berlin-Charlottenburg
Februar 1962	:	Reifeprüfung
April 1962 - Juli 1969	:	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin
Oktober 1964	:	Diplom-Vorprüfung
April 1967 - Juli 1969	:	Diplomarbeit ("Untersuchungen zum Channeling von Elektronen in Einkristallen")
Juli 1969	:	Diplom-Hauptprüfung
September 1969	:	Beginn der Arbeit für die vorliegende Dissertation
Januar 1970 - Juni 1971	:	Tätigkeit im Privatdienstverhältnis (DFG, Prof. Dr. S.Hüfner) im IV. Physikalischen Institut
Juli 1971	:	Beginn der Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent in der WE 1A des Fachbereichs Physik der FUB

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198